

**Munkahelyi levegőben megjelenő hegesztési füstök toxikus fémtartalmának meghatározására szolgáló mintavételi és analitikai eljárások továbbfejlesztése és összehasonlító vizsgálata**

doktori (Ph.D.) értekezés

**Berlinger Balázs**

okleveles vegyész

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémia Doktori Iskola  
Analitikai, kolloid- és környezatkémia, elektrokémia program

A doktori iskola vezetője:

Dr. Inzelt György, egyetemi tanár

A doktori program vezetője:

Dr. Záray Gyula, egyetemi tanár

Témavezető:

Dr. Záray Gyula, egyetemi tanár

Külső konzulensek:

Dr. Náray Miklós (Országos Munkahigiénés és Foglalkozás-egészségügyi Intézet)

Dr. Yngvar Thomassen (norvég Állami Munkaegészségügyi Intézet)

Budapest, 2009

# Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezetés, alkalmazott hegesztési eljárások, a hegesztési füstök egészségkárosító hatásai és szabályozása.....</b>	<b>2</b>
1.1. Bevezetés .....	2
1.2. A kutatómunka során vizsgált hegesztési eljárások .....	4
1.3. A hegesztési füstök egészségre gyakorolt hatásai .....	7
1.1. A hegesztési füstöket érintő szabályozás .....	11
<b>2. A hegesztési füstök mintavétele .....</b>	<b>14</b>
2.1. A hegesztési füstök mintavételének általános irányelvei .....	14
2.2. Munkahelyi aeroszolk mintavételéhez általánosan alkalmazott személyi mintavételi feltételek összehasonlítása a hegesztési füstök vizsgálatában .....	20
<b>3. A hegesztési füstök kémiai analízise.....</b>	<b>27</b>
3.2. A hegesztési füstök tömeg szerinti elemzése.....	27
3.2. Hegesztési füstök teljes fémtartalmának meghatározása .....	28
3.2.1. Meghatározás oldatból .....	28
3.2.2. Meghatározás a hegesztési füst minta feltárása nélkül.....	33
3.2. Hegesztési füstök vizsgálatában alkalmazott egyéb módszerek.....	46
<b>4. Hegesztési füstökben előforduló fémek speciációja, oldhatósága és biológiai hozzáférhetősége</b>	<b>54</b>
4.1. A hegesztési füstökben leggyakrabban előforduló fémek speciációja .....	54
4.1.1. Mangán és nikkell módosulatainak vizsgálata hegesztési füstökben szekvenciális kioldási eljárások alkalmazásával .....	54
4.1.2. Hegesztési füstökben megjelenő króm speciációja .....	61
4.2. A hegesztési füstökben leggyakrabban előforduló fémek oldhatósága .....	62
4.2.1. Fémek megoszlása MIG hegesztési füstök inhalábilis és respirábilis frakciói között.....	62
4.2.2. MMA hegesztési füstökben leggyakrabban előforduló fémek oldhatóságának vizsgálata különböző oldószerekben .....	66
4.3. Tanulmány a hegesztési füstök biológiai hozzáférhetőségéről.....	71
<b>Irodalomjegyzék.....</b>	<b>83</b>
<b>Összefoglalás.....</b>	<b>91</b>
<b>Abstract (angol nyelvű összefoglaló).....</b>	<b>92</b>

# **1. BEVEZETÉS, ALKALMAZOTT HEGESZTÉSI ELJÁRÁSOK, A HEGESZTÉSI FÜSTÖK EGÉSZSÉGGÁROSÍTÓ HATÁSAI ÉS SZABÁLYOZÁSA**

## **1.1. Bevezetés**

A munkahelyi egészségkárosító tényezők közül a hegesztési füstök kiemelt figyelmet érdemelnek, hiszen csak az Európai Unióban 730 ezer teljes munkaidejű hegesztőt és 5,5 millió olyan dolgozót tartanak számon, aki munkaideje egy részében hegesztési munkákat is végez. Ilyen nagyszámú ember érintettsége nemcsak a munkahigiénés orvosok fokozott odafigyelését teszi szükségessé, hanem más szakemberek – köztük vegyészek – kiterjedt kutatómunkáját is megköveteli. A világon számos intézetben végeznek hegesztési füstökkel kapcsolatos vizsgálatokat. Ezek egyrészt hegesztési technológiák fejlesztéséhez és ellenőrzéséhez, másrészt a munkahigiénés ismeretek bővítéséhez köthetők. Bár a disszertációban bemutatott kutatómunka sokkal inkább az utóbbi területhez tartozik, fontosnak tartom, hogy a kétfajta kutatási irány, s azok sokban eltérő szemlélete közeledjen egymáshoz. Ezért szenteltem – a hasonló tárgyú munkákhoz képest – nagyobb figyelmet az alkalmazott hegesztési technikák bemutatásának, s jelentettem meg tudományos és ismeretterjesztő közleményeket hegesztési folyóiratokban is. Tapasztalataim alapján Magyarországon napjainkban nagyon kevés figyelem irányul a hegesztési füstökre – ellentétben a világ számos más országával – így a jelen munkát szívesen ajánlanám a magyar nyelvű aktuális szakirodalom bővítésére. Úgy gondolom nemcsak a hazai munkahigiénés szakembereknek bizonyulna hasznosnak, hanem a hegesztéstechnikával foglalkozó műszaki szakembereknek is.

A doktori disszertáció felépítése egészében követi a tudományos publikációk hagyományos felépítését. A jelen bevezetéshez kapcsolódik az alkalmazott hegesztési technikáknak, a hegesztési füstök egészségügyi hatásainak és munkaegészségügyi szabályozásának ismertetése. Ezek együttesen alkotják az első fejezetet, melyet a kutatás során felhasznált anyagok és módszerek – ide tartozóan az alkalmazott mintavételi és analitikai technikák, valamint a hozzájuk köthető kutatási eredmények – bemutatása követ két külön fejezetben. A hegesztési füstök mintavételével foglalkozó fejezetben ismertetem a munkahelyi levegő mintavétel ezen belül a hegesztési füstök mintavételének általános

irányelveit és három – munkahelyi aeroszolk mintázásához – általánosan alkalmazott mintavételi feltét összehasonlítását. A hegesztési füstök analízise fejezetben a füstök gravimetriás, elemanalitikai és egyéb mérési technikákkal történő meghatározási lehetőségeinek leírása közben a kutatómunka során végzett analitikai vizsgálatokat és azok eredményeit is bemutatom. Az utolsó nagy fejezetben kerül sor a specifikus vizsgálatok (elemspeciáció, oldhatóság, biológiai hozzáférhetőség) tárgyalására, végül a disszertáció lezárásaként az eredmények rövid összegzésére. Ahol szükséges volt az egyes fejezeteken belül is alkalmaztam a szokványos tagolást. A tudományos irodalom feldolgozását azonban a hagyományos felépítéstől eltérően nem egyetlen fejezetben, hanem fejezetenként végeztem el. Erre a vizsgálatok sokrétűsége miatt volt szükség.

Őszinte köszönettel tartozom mindazoknak, akik a kutatómunkában részt vettek vagy abban segítséget nyújtottak. Prof. Záray Gyula, mint témavezető, Dr. Náray Miklós, az Országos Munkahigiénés és Foglalkozás-egészségügyi Intézet Kémiai Laboratóriuma vezetője és Prof. Yngvar Thomassen, a norvég Állami Munkaegészségügyi Intézet Kémiai és Biológiai Főosztály Szervetlen Analitika Csoport főnöke, mint munkahelyi vezetők irányították munkámat. Dr. Pallósi József a röntgenfluoreszcens, míg Dr. Sajó István a röntgendiffrakciós elemzéseket végezte. Kollégáim: Dr. Tarné Fekete Magdolna, Holevász Kosztász, Laczkó Levente, Tumbász Márton, Kari Dahl, Lars Jordbekken, Niels Petter Skaugset a mintavétel, minta-előkészítés és analitikai elemzések terén nyújtottak pótolhatatlan segítséget. Családtagjaim és barátaim a munkavégzéshez szükséges biztos hátteret teremthették meg. Köszönet mindannyiuknak.

## 1.2. A kutatómunka során vizsgált hegesztési eljárások

A hegesztés általánosan alkalmazott gépészeti eljárás szerkezeti elemek oldhatatlan összekötésére. Az eljárás több száz éve ismert, igazi fejlődése azonban csak a 19. század utolsó évtizedeiben kezdődött. Mára a gyártásban, ill. javításban rendszeresen alkalmazott hegesztőeljárások száma meghaladja az ötvenet. Az egyes eljárások változatainak száma azonban ennek többszöröse. Az ipari termelésben leggyakrabban a villamos ívvel működő ömlesztő hegesztőeljárásokat használják. A doktori munkám során vizsgált eljárások is ebbe a csoportba tartoznak, így e helyen csak ezen technikák (bevont elektródás ívhegesztés; fogyóelektródás, semleges védőgázos ívhegesztés; fogyóelektródás, aktív védőgázos ívhegesztés; volfrámelektródás, semleges védőgázos ívhegesztés) rövid bemutatására szorítkozom, részletesebb leírás a megadott hazai [1-6] és angol nyelvű [7-10] szakirodalomban található.<sup>1</sup>

A *bevont elektródás ívhegesztés*hez (angol nyelvű megfelelője: manual metal arc welding, MMAW) szükséges energiát áramforrás szolgáltatja, amely lehet egyenirányító, transzformátor vagy generátor. A hegesztés végezhető egyenárammal vagy váltakozó árammal. Egyenáramú hegesztéskor az elektróda csatlakozhat az áramforrás negatív pólusához (egyes polaritás) vagy pozitív pólusához (fordított polaritás). A hegesztőív a bevont elektróda és a munkadarab között ég, megömlesztve a hegesztendő alapanyagokat és leolvastva az elektródát. A bevonatból képződött gázok védőhatása alatt az elektródáról leváló fémcseppek képezik megdermedésük után a hegyvarratot. Az ívhegesztő elektróda anyaga a hegesztési feladattól függően lehet acél, öntöttvas, réz, nikkel vagy alumínium. A kísérletek során minden esetben acélhegesztési eljárásokat vizsgáltunk, így az elektróda anyaga mindig a hegesztett acél minőségének megfelelő típusú acél volt. Az acélhegesztő elektróda kis szénttartalmú ötvözött vagy ötvöztelen maghuzalból és a maghuzalra sajtolt ásványi, valamint szerves anyagú bevonatból áll. Az elektróda méretét a maghuzal átmérőjével jellemzik, amely lehet 2,0 2,5, 3,2, 4,0, 5,0 mm. Az elektródákat különböző hosszúságban gyártják, a leggyakoribb méretek: 250, 350, 450 mm. A normál bevonatú elektróda maghuzalát a maghuzalra körkörösén sajtolat veszi körül. A bevonat

---

<sup>1</sup> A hivatkozott könyvek mindegyike megtalálható a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Országos Műszaki Információs Központ és Könyvtárban.

vastagságát a bevonattényező fejezi ki, amely a bevont elektróda és a maghuzalátmérő hányadosa. Vékony bevonatú az elektróda, ha ez az érték kisebb 1,2-nél, vastag, ha nagyobb 1,6-nál. A két érték közötti elektródák közepes bevonat-vastagságúak. A nagy hozamú elektródák bevonata vasport is tartalmaz, így növelhető az elektróda kihozatala. A maghuzal névleges kihozatala a bevont elektródával lerakott ömledék tömegének és a leolvasztott maghuzal névleges tömegének %-ban kifejezett aránya. Ennek értéke a hagyományos elektródáknál 95-120%, a nagy hozamú elektródáknál 160-200%. Az elektróda bevonatának fő alkotói: mészpát ( $\text{CaCO}_3$ ), folyópát ( $\text{CaF}_2$ ), rutil ( $\text{TiO}_2$ ), kovaföld, kvarciszit ( $\text{SiO}_2$ ), szilikátok (pl. földpát, azbeszt, csillám), vasérccek (pl. magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), szerves anyagok (pl. cellulóz, faliszt, keményítő), ötvöző és/vagy redukáló anyagok (pl.  $\text{FeMn}$ ,  $\text{FeSi}$ ), kötő- (pl. vízüveg), valamint gázképző anyagok stb. A bevonat alkotói döntően meghatározzák a hegesztési tulajdonságokat, a hegyarrat minőségét. A bevonat fő feladatai: ívstabilitás, védőgázképzés, redukció, salakképzés és ötvözés. A bevonat minősége ugyanakkor a hegesztés során felszabaduló füst összetételét is nagymértékben befolyásolja. Így a hegesztőanyag pontos összetételének ismerete nagyban segítheti a hegesztési füst meghatározását. Személyes tapasztalatom azonban az, hogy a gyártó és forgalmazó erről - gyártási titokra hivatkozva - a legritkább esetben ad kielégítő tájékoztatást. Sajnálatosnak tartom az ilyenfajta együttműködés hiányát, hiszen a munkahelyi expozíció becslésében az ilyen jellegű információk képezik minden esetben a kiindulópontot a szükséges vizsgálatok tervezéséhez. A jelenlegi korszerű analitikai módszereknek köszönhetően ugyanakkor lehetséges a pontos összetétel-meghatározás, s erre a vizsgálatok leírása során konkrét példát is hozok. Így az információ megtagadása nem szavatolja a gyártási titok védelmét, csupán felesleges idő- és pénzkiadást jelent az analitikus számára. Az elektróda-bevonatok megolvadásából, továbbá – nem meghatározó részben – a leolvadó huzalfém és hegfürdő oxidációs és redukációs termékeiből hegesztési salak keletkezik. Ezek alkotói legtöbbször oxidok, amelyek lehetnek bázikus ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CrO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ), semleges ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ) vagy savas ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) tulajdonságúak. Az elektródák besorolására elsősorban a bevonatból keletkező salak sav-bázis tulajdonságát alkalmazzák. Így beszélhetünk bázikus, savas, rutilos stb. bevonattípusú elektródákról. A cellulózos bevonatú elektródák bevonata nagy mennyiségben tartalmaz éghető szerves anyagokat, ezért ezek leolvasztása a szokásosnál is intenzívebb füstképződéssel jár.

A *fogyóelektódás, védőgázos ívhegesztés* a bevont elektródás ívhegesztésnél nagyobb leolvadási teljesítményű, gazdaságosabb ömlesztő hegesztőeljárás. Jól gépesíthető, emiatt alkalmas robotosított hegesztésre. Manuális változatában a hegesztő felkészültségétől, szaktudásától függően lehet hibamentes kötést elkészíteni. A *fogyóelektódás, semleges védőgázos ívhegesztő eljárást* (angol rövidítés után MIG = metal inert gas) főként erősen ötvözött acélok, alumínium és ötvözei, nikkel, titán stb. hegesztésére alkalmazzák. Az eljárásnál az ív egy egyenáramú áramforrás által táplált, huzalelőtőlő által egyenletesen előretolt tömör vagy töltött huzalelektróda és a munkadarab között, semleges védőgáz védelme alatt ég. A hegesztőberendezés részei: egyenáramú áramforrás, huzalelőtőlő berendezés, hegesztőpisztoly vagy hegesztőégő, védőgázt biztosító egység, hűtőegység, továbbá vezérlési feladatokat ellátó egységek. A semleges védőgáz argon, hélium vagy a kettő keveréke, amely védi a leolvadó fémet és az ömledéket a környezeti hatásoktól, és nem lép reakcióba a folyékony fémmel. A védőgáz tisztasága és a gázfúvókából kiáramló mennyisége befolyásolja a hegyarrat minőségét. A hozaganyag tömör vagy töltött huzalelektróda, amelyet dobra csévélve forgalmaznak. A 0,6-3,2 mm átmérőjű tömör huzalelektróda kémiai összetétele, felületi tisztasága, állapota, a hegesztőpisztolyból való kinyúlása meghatározó tényezők a varrat minőségében. A *fogyóelektódás, aktív védőgázos ívhegesztő eljárást* (angol rövidítés után MAG = metal active gas) főként ötvözetlen acélok hegesztésére használják. Az aktív hatású gázközegben jelentős kémiai ill. metallurgiai folyamatok mennek végbe. Ha a védőgáz széndioxid, akkor az eljárást fogyóelektódás széndioxid védőgázos ívhegesztésnek (néha helytelenül CO-hegesztésnek) nevezik. A széndioxid mellett az aktív gázkeverék különböző arányokban, az alkalmazástól függően tartalmazhat oxigént, hidrogént, argont is. Az ipari gyakorlatban az egyik leggyakrabban alkalmazott gázkeverék 82% argont és 18% széndioxidot tartalmaz, ezt leginkább ötvözetlen szerkezeti acélok hegesztéséhez használják. A huzalelektróda lehet tömör vagy töltött. A tömör huzalelektródák jellemző átmérői 0,8, 1,0, 1,2, 1,6, 2,0, 2,4 mm. Lehetnek rézbevonattal ellátottak vagy rézbevonat nélküliek. A vékony rézbevonat feladata a huzalelektróda korrózióvédelme, a jobb áramátadás és a kedvezőbb huzalelőtölés. Hátránya, hogy nagyobb előtölés (>15 m/min) esetén a réz leválásra hajlamos, eltömítheti a huzalvezetőt, ill. nagyobb lesz a füstképződés. A védőgáz oxidáló hatását oxidációt gátló ötvözzel (Si, Mn) lehet ellensúlyozni. Az ötvözetlen acélok hegesztéséhez használt

huzalelektrodákat mangántartalmukon alapuló jelöléssel különböztetik meg. Az ipari gyakorlatban egyre nagyobb mértékben terjednek a védőgázos vagy védőgáz nélküli (önvédő) töltött huzalelektrodák. Ezek olyan változatos keresztmetszetű üreges huzalok, amelyekben a hegesztési feladathoz szükséges portöltet van. A töltött huzalelektrodák névleges átmérője 1,0 és 4,0 mm között változik.

A *volfrám elektrodás, semleges védőgázos* (angol rövidítés alapján TIG = tungsten inert gas) *ívhegesztés*hez szükséges hőt a nem leolvadó (nem fogyó) volfrámelektroda és a munkadarab között keletkezett ív szolgáltatja. Az elektrodát és a megolvadt fémeket semleges védőgáz védi a levegő oxidáló hatásától. A védőgáz leggyakrabban argon, ekkor az eljárás neve argon védőgázos, volfrámelektrodás ívhegesztés (amit sokan rövidítve AWI-ként említenek a gyakorlatban). A hegesztés végezhető hozaganyaggal vagy hozaganyag nélkül. A hozaganyag kézi pisztolyvezetéskor pálcá, gépi változatánál huzalelőtoló által adagolt huzal. A hegesztés argon védőgáz esetén egyenáram egyenes polaritással (elektroda a negatív pólus) vagy váltakozó árammal végezhető. Az elektrodát nagy olvadáspontú (3360 °C) volfrámból készítik porkohászati úton. A volfrámelektroda lehet ötvöztelen (színvolfrám) vagy oxidadalékkal ötvözött. Az elektronkibocsátást segítő, különböző oxidokat ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{LaO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ) 1-4% mennyiségben tartalmazó ötvözött elektrodákban az oxidadalékok általában finom eloszlásban találhatók, az ún. kompozitelektroda ugyanakkor tiszta volfrámmagból és azt körülvevő oxidbevonatból áll. Volfrámelektrodás ívhegesztéskor fontos követelmény az elektroda hegyének megfelelő kialakítása. Ez általában nedves köszőrüléssel kivitelezhető. Az elektrodák jellemző hosszai: 50, 70, 150, 175 mm. A pálcá vagy huzal formájában alkalmazott hozaganyag minőségét mindig elsősorban a hegesztendő fémötvözet minősége szabja meg.

### **1.3. A hegesztési füstök egészségre gyakorolt hatásai**

A 2005 októberében indult ECONWELD elnevezésű Európai Uniósi programnak 3 fő célkitűzése volt annak érdekében, hogy az Európai Unió iparának versenyképességét javítsa. A hegesztés költségeinek csökkentése, a hegesztők betegállományban eltöltött idejének lerövidítése és a hegesztési füst kibocsátás mérséklése. Látható, hogy a 3 cél közül kettő érinti a hegesztők egészségét, s az egyik konkrétan a hegesztési füst kibocsátására



vonatkozik, ami nem véletlen, hiszen a munkahelyi egészségkárosító tényezők között a hegesztési füst kiemelt helyen szerepel. Ennek két fő oka van. Egyrészt a nagyfokú érintettség, hisz csak az Európai Unióban 730 ezer teljes munkaidejű hegesztőt és 5,5 millió olyan dolgozót tartanak számon, aki munkaideje egy részében hegesztési munkákat is végez. Másrészt az egészségkárosító hatás mértéke magyarázza azt, hogy miért követel kiemelt figyelmet a hegesztési füst.<sup>2</sup>

A hegesztési füst egészségkárosító hatásainak áttekintésénél mindenekelőtt annak alapvető fizikai és kémiai tulajdonságaival kell foglalkozni. Az iparban leggyakrabban alkalmazott ívhegesztési eljárások során az elektromos ív 4000 °C feletti hőmérsékletén mind a hegesztendő mind a hegesztő (vagy hozaganyag) felmelegszik [11]. A hegesztési füst alkotói legnagyobb arányban a hozaganyagból keletkeznek, ami a folyamat során részben elpárolog. A füst kisebb hányadát alkotják azok a folyadékcseppek, amelyek a megolvadt hegfürdőből származnak [12]. Az elektróda bevonata, az alkalmazott védőgáz minősége és térfogatárama [13], a hegesztendő fémötvözet, a fémen lévő festék vagy más felületi bevonat ugyancsak befolyásolják a hegesztési aeroszol<sup>3</sup> összetételét. A kiindulási vegyületek nagymértékben átalakulhatnak termokémiai vagy a hegesztés során emittált ultraibolya fény hatására előidézett fotokémiai reakciók útján. Egyik jellemző folyamat, amelynek során az elpárolgott fémek a levegő oxigénjével reagálva fémoxidokat hoznak létre, majd kondenzálódva szilárd részecskéket alkotnak. A folyamat pontosabb, fizikai-kémiai leírása megtalálható a hivatkozott irodalomban [14]. A hegesztési füst összetétele és mennyisége a fentebb már említett tényezőkön kívül még az adott hegesztési technikától, s annak különböző paramétereitől (pl. fogyóelektródás hegesztésnél: áramerősség, feszültség, huzalelőtolási sebesség, hegesztési sebesség, huzalátmérő stb.) [15], a hegesztőmunkás munkastílusától és tapasztalatától is függenek. A hegesztési füst koncentrációja a

---

<sup>2</sup> forrás: [www.efw.be/econweld](http://www.efw.be/econweld)

<sup>3</sup> A továbbiakban a hegesztési füst és hegesztési aeroszol kifejezéseket, mint szinonimákat használom. A hegesztési aeroszol kifejezés abból a szempontból indokoltabb lenne, hogy – mint előbb már említésre került – a hegesztés során keletkező füstben nagyon kis mennyiségben folyadékcseppek is lehetnek. A hegesztési füst, mint fogalom azonban sokkal elterjedtebb annál, hogy terminológiai megfontolások alapján használatát mellőzni lehetne.

hegesztőmunkás környezetében a hegesztésre rendelkezésre álló tér nagyságának, az esetleges légmozgásoknak és az elszívás mértékének is függvénye [16].

Több tanulmány is megállapította, hogy egy aeroszol egészségügyi hatása függ az aeroszolban jelenlévő részecskék méreteloszlásától, hiszen leginkább ez befolyásolja, hogy a részecskék milyen mélységig jutnak el az emberi légzőrendszerben, s milyen mértékben ürülnek ki onnan. Ez különösen igaz az ún. ultrafinom részecskékre, amelyek definíció szerint 100 nm alatti aerodinamikai átmérővel rendelkeznek [17-22]. A hegesztési füstökben található részecskék méret szerinti eloszlásával a kérdés kiemelt fontossága miatt külön alfejezetben foglalkozom, melyben több saját kutatási eredményt is közlök. Előljáróban annyit emelnék ki, hogy a hegesztési füstökben található részecskék – hegesztési technikától függetlenül – túlnyomó részben 1 µm alatti részecskeátmérővel rendelkeznek, így nagy valószínűséggel eljutnak a légzőrendszer „legmélyebb” pontjáig, a tüdőhólyagocskáig, ahol meg is tapadhatnak.

A hegesztési füstök kémiai tulajdonságai nagyon változatosak lehetnek. A hegesztésnél használt anyagok fémes alkotói a nagy hőmérsékleten, - ami a hegesztés típusa által megszabott - eltérő gőznyomásuk függvényében különbözőképpen párolognak [11]. Így bár a hegesztési füstben megjelenő fémek mennyisége alapvetően a hegesztőanyag összetétele által meghatározott, egyes fémek, pl. a mangán – melynek forráspontja relatíve alacsony: 2150 °C – a füstben jelentősen feldúsulhatnak. A különböző típusú hegesztési füstök fémes összetételének részletes bemutatására a vizsgálati eredmények tárgyalásánál kerül majd sor. A vizsgálatok során nem foglalkoztunk részletesebben a hegesztési füstökben előforduló különböző gáznemű összetevőkkel. Ugyanakkor fontos megemlíteni, hogy számos mérgező hatású gáz, úgymint szénmonoxid, ózon, nitrogénmonoxid és nitrogéndioxid is keletkezik, főleg a különböző ívhegesztési eljárások során. A védőgázás ívhegesztéseknél a védőgázok felerősíthetik az ultrabolya sugárzást, ami megnövelheti a fotokémiai reakciók hevességét, melynek során ózon és nitrogénoxidok jöhetnek létre. A védőgázban jelenlévő széndioxid redukciója is bekövetkezhet, ami a termodinamikailag stabilabb szénmonoxid kialakulásához vezet. A hegesztési füstök nem fémes összetevői közül a fluor érdemel külön említést. A bevont elektródák egyes típusainál nagy mennyiségben kevernek a bevonathoz kalciumfluoridot, amely a hegesztési füstben főként különböző alkálifluoridok formájában

jelenik meg [23]. Ennek kettős jelentősége van. Egyrészt a fluoridokat tartalmazó aeroszolrészecskék és fluortartamú gázok belégzése hosszú távon tüdőkárosodáshoz vezethet [24,25] – mely jelenség jól ismert pl. az alumíniumkohászatban [26,27] – másrészt a hegesztési füstben jelenlévő fluoridok mennyisége befolyásolja bizonyos fémek pl. a mangán oldhatóságát [28]. Ez utóbbinak jelentősége lehet az oldható fémtartalom vizsgálatánál, mely a későbbiekben több helyen is tárgyalásra kerül.

Az első jelentés a hegesztési füstök egészségre gyakorolt hatásáról 1938-ból származik, s egy hegesztőnél kialakult pneumokoniózisról szól. A jelentés a megbetegedést vastartalmú por ártalmatlan lerakódásának tulajdonította, mely nem okozott semmiféle egészségkárosodást [29]. Az egészségre gyakorolt hatásról való vélekedés a későbbiekben jelentősen átalakult. Nagyszámú tudományos közlemény és munkaegészségügyi tárgyú könyv foglalkozott a témával, s köztük számos kiváló összefoglaló munka is található [16,30]. Bizonyított, hogy a légzőrendszeri megbetegedések nagyobb arányban fordulnak elő a hegesztők között, mint a normál populációban. Az utóbbi évtizedekben számos közlemény számolt be különböző tüdőt érintő megbetegedésekről, például krónikus tüdőgyulladásról és tüdőfunkcióban beállt változásokról különösen hajógyári hegesztők körében [31,32]. A foglalkozási asztma [33], a fémláz [34], a krónikus bronchitis [35], pneumokoniózis [36], fibrózis [37], és légúti fertőzések [38] előfordulása ugyancsak gyakoribb, mint a hegesztéssel nem foglalkozók esetén. Epidemiológiai tanulmányok alapján nem egyértelműen bizonyított, hogy a hegesztési füstök belégzése tüdőrák kialakulásához vezethet; de tüdőrákban meghalt páciensek vizsgálatánál szignifikánsan nagyobb halandóságot találtak a hegesztők csoportjában, s ez különösen abban az esetben volt eklatáns, mikor a hegesztők nagyobb króm- és nikkeltartamú füst belégzésének voltak kitéve munkájuk során [39,40]. Egy 2006-os, svéd hegesztők körében végzett kutatás során azt találták, hogy a hegesztők halandósága a szívbetegségek egy fajtája következtében (angolul ischemic heart disease) nagyobb a normál populációhoz viszonyítva [41]. Bizonyos hegesztési füstökben előforduló fémekről (alumínium, mangán, ólom) feltételezik, hogy pszichiátriai és neurológiai megbetegedéseket okozhatnak ezen fémeknek kitett (exponált) dolgozóknál bizonyos foglalkozástípusok esetén. Míg a pszichiátriai és neurológiai hatások jól ismertek a nagy mangánexpozícióval járó iparágakban: mangánércek bányászatában, feldolgozásában és a ferromangán gyártásban dolgozóknál [42]; addig ezek a kockázatok a hegesztők esetében még nem teljesen

tisztáztak. Ezért az utóbbi években intenzív kutatások indultak a neurológiai hatások tanulmányozása céljából nagy mangántartalmú hegesztési füstök belégzésének kitett hegesztők bevonásával [43-46]. Néhány szerző azonban annak ellenére sem látja bizonyítottnak az összefüggést a hegesztési füst által megnövekedett mangánexpozíció és a neurológia hatások között, hogy az ún. manganizmusról (angol eredetiből, *manganism* saját fordítással) egyre több jelentés lát napvilágot [47]. Ugyanakkor egy friss tanulmány hatás-válasz összefüggést jelez a neurológiai funkciók és a nagy mangántartalmú hegesztési füstök expozíciója között [48]. Ez utóbbi kutatáshoz is kapcsolódik a hegesztési füstök biológiai hozzáférhető (*bioaccessible*) fémtartalmának vizsgálata, melynek kiemelt jelentősége lehet az ilyen irányú kutatások folytatásában, s a fenti összefüggés jobb megértésében.

#### **1.4. A hegesztési füstöket érintő szabályozás**

Mielőtt rátérnék a hegesztési füstök mintavétele és analízise területén végzett kísérletek részletes bemutatására röviden kitérek a szabályozás kérdésére is. A munkahelyek levegőjében leggyakrabban előforduló veszélyes vegyi anyagok megengedhető koncentrációit a legtöbb országban rendelet(ek)ben szabályozzák. Magyarországon a munkahelyek kémiai biztonságáról szóló 25/2000. (IX.30.) EüM-SZCSM együttes rendelet [47] 1. számú melléklete tartalmazza a veszélyes anyagoknak – többek között a toxikus elemeknek és azok egyes vegyületeinek – a munkahelyi levegőben megengedett ÁK- és CK-értékeit, illetőleg az eltűrhető MK-értékeket karcinogén anyagok esetében. Ezeknek a definíciója a következő:

a) Megengedett átlagos koncentráció: a légszennyező anyagnak a munkahely levegőjében egy műszakra megengedett átlag koncentrációja, amely a dolgozó egészségére általában nem fejt ki káros hatást, jelölése: ÁK. Az ÁK-értékkel való összehasonlítást célzó mérések során általában 8 órás mintavételeket alkalmaznak.

b) Megengedett csúcskoncentráció (rövid ideig megengedhető legnagyobb levegőszennyezettség): a légszennyező anyagnak egy műszakon belül az ÁK-értéket meghaladó legnagyobb koncentrációja (az ÁK- és CK-értékre vonatkozó követelményeknek egyidejűleg kell teljesülniük), jelölése: CK. A CK-értékek 15 perc referenciaidőre vonatkoznak. A csúcskoncentrációk meghatározása legfeljebb 15 perc mintavételi idejű mintákkal történhet. Bizonyos súlyos, irreverzibilis egészségkárosodást okozó anyagok esetében

(kivételesen) az ÁK-érték egyenlő a CK-értékkel; ellenőrzésük legfeljebb 15 perces mintavétellel történik. Egyéb anyagok, anyagcsoportok esetében (az CK-érték nagyobb az ÁK-értéknél) az egyes csúcskoncentrációk időintervallumai között legalább a csúcskoncentrációk időintervallumánál háromszor hosszabb időnek kell eltelnie (pl. 15 perces csúcskoncentráció után legalább 45 perc). A csúcskoncentrációk időtartama egy műszak alatt összesen a 60 percet nem haladhatja meg.

c) Maximális koncentráció: a műszak során eltűrt legmagasabb koncentráció, jelölése: MK, a maximális koncentrációban végzett munka esetében a dolgozó teljes munkaképes élete során (18-62 évig) a potenciális halálos kimenetelű egészségkárosító kockázat (rosszindulatú daganatos megbetegedés kockázata)  $1:10^5/\text{év}$  (10 mikrorizikó/év), jelölése: MK

A rendelet 2. számú melléklete, mely a foglalkozási vegyi expozíció esetén vizsgálandó biológiai expozíciók (hatás) mutatók megengedhető határértékeit foglalja magába, néhány toxikus elemre (pl. Pb, Hg, Cr, Co, Ni) tartalmaz határértéket humán vizeletben ill. vérben. A 26/2000. (IX. 30.) EÜM rendelet a foglalkozási eredetű rákkeltő anyagok elleni védekezésről és az általuk okozott egészségkárosodások megelőzéséről mellékletében tartalmazza azokat az elemeket és vegyületeiket, amelyeknél a rákkeltő hatás további kockázatot jelent.

A magyar szabályozás sok tekintetben érinti a hegesztési füstöket is, annak ellenére, hogy Magyarországon nem létezik határérték-koncentráció kimondottan hegesztési füstökre vonatkoztatva. Ugyanakkor a rendeletben határérték található számos olyan elemre és azok vegyületeire, amelyek a hegesztési füstökben is megtalálhatók. Tájékoztatóul közlök egy táblázatot (1.1. táblázat), melyben a hegesztési füstökben gyakran előforduló fontosabb toxikus fémekre vonatkozó néhány európai határértéket hasonlítok össze a magyar 25/2000. (IX.30.) EÜM-SZCSM együttes rendelet, a német munkaegészségügyi intézet (*BGIA - Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung*) által összeállított *GESTIS* adatbázis és a norvég munkaügyi hatóság (*Arbeidstilsynet*) által kiadott iránymutatás (*Veiledning om administrative normer for forurensing i arbeidsatmosfære*) felhasználásával. A táblázat nem tartalmazza külön a hegesztési füstöket. Azokban az országokban (Ausztria, Belgium, Franciaország, Spanyolország, Egyesült Királyság, Norvégia) ahol szerepel a szabályozásban (Hollandia kivételével, ahol jelenleg  $3,5 \text{ mg/m}^3$  mindenhol  $5 \text{ mg/m}^3$  a határérték a hegesztési füstre annak típusától függetlenül).

A vegyi anyag neve	Átlagkoncentráció, vagy annak megfelelő határérték mg/m <sup>3</sup>					Csúcskoncentráció, vagy annak megfelelő határérték mg/m <sup>3</sup>				
	HU	D	F	UK	N	HU	D	F	UK	N
Vas-oxid, füst vagy respirábilis por (vasra vonatkoztatva)	6 r	1,5 r	-	5	3	-	-	-	10	-
Mangán és szervetlen vegyületei (mangánra vonatkoztatva)	5	0,5 i	-	0,5	1 i / 0,1 r	20	-	-	-	-
Króm(VI) vegyületek (krómra vonatkoztatva)	-	-	0,05	0,05	0,02	0,05	-	-	-	-
Kobalt és vegyületei (kobaltra vonatkoztatva)	0,1	-	-	0,1	0,02	0,4	-	-	-	-
Nikkel, szervetlen vegyületek, vízoldható (nikkelre vonatkoztatva)	0,1	-	-	0,1	0,05	0,1	-	-	-	-

*1.1. táblázat Hegesztési füstökben gyakran előforduló fontosabb toxikus fémekre vonatkozó magyar (HU), német (D), francia (F), egyesült királysági (UK) és norvég (N) határértékek (r: respirábilis, i: inhalábilis; definíciójukat ld. később)*

Látható, hogy a különböző országokban sokszor eltérő értékeket adnak meg. A határérték kialakítása nagyon sok tényező függvénye lehet. Sok esetben más országok határértékeit veszik át, de ha egy adott országban erős az az iparág, ahol az adott expozíció előfordulhat, így nagyobb hangsúlyt fektetnek az expozíció becslésére egyedi határértéket is kialakíthatnak. Szembetűnő, hogy a legtöbb ország esetén (kivétel Magyarország) csúcskoncentráció nem szerepel a táblázatban. Ennek oka a csúcskoncentráció különböző értelmezésében keresendő. A norvég gyakorlat például az, hogy a 8 órás átlagkoncentráció nagyságrendje szabja meg, hogy a csúcskoncentráció milyen mértékben haladhatja meg az átlagkoncentráció értékét. Ez az 1 (mg/m<sup>3</sup>-ben vagy ppm-ben megadva) alatti értékek estén akár 200%-os is lehet, ugyanakkor követelmény, hogy a 8 órás átlagkoncentráció, annak túllépései esetén sem haladhatja meg a 8 órás átlagra megadott határértéket. Az 1.1. táblázatban a nikkel esetén vízoldható nikkelvegyületek szerepelnek. Ez abból a szempontból indokolt, hogy az oldhatóság kulcsszerepet játszhat az expozícióban, s annak egészségügyi hatásaiban [48]. Ugyanakkor a rendelet komoly hiányossága, hogy az oldatba vitel pontos körülményeit nem specifikálja. Az oldhatóság viszont jól tudott, hogy az oldószernek és az oldódás körülményeinek (hőmérséklet, idő, keverés vagy rázás alkalmazása vagy mellőzése stb.) függvénye, így ezzel a témával a hegesztési füstök esetén is érdemes behatóbban foglalkozni.

## 2. A HEGESZTÉSI FÜSTÖK MINTAVÉTELE

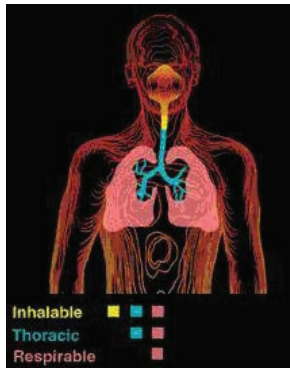
### 2.1. A hegesztési füstök (és általában a munkahelyi aeroszolok) mintavételének általános irányelvei

A hegesztési füstök mintavétele során ismert térfogatú levegőt szívatumk keresztül egy ismert tömegű szűrőn, amely a *belélegezhető*, vagy a *respirábilis* aeroszol frakció mintavételére kialakított mintavételi feltétben helyezkedik el. A dolgozók expozíciójának meghatározására *személyi mintavételeket* végzünk, amelyeknél a mintavételi feltéteket a dolgozók *légzési zónájában* rögzítjük – amennyiben fejpajzsot viselnek azon belülre – úgy, hogy a mintavevő a viselője munkáját ne akadályozza [49].

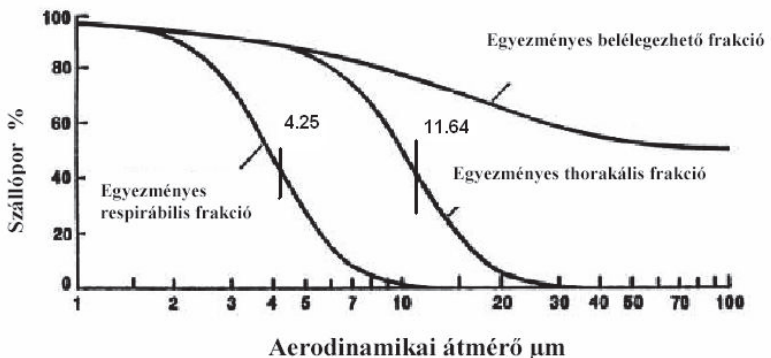
A munkahelyi aeroszolok belélegezhető és *respirábilis* frakcióját – más, a gyakorlatban ritkábban alkalmazott frakciókkal (pl. *thorakális*) együtt – az MSZ EN 481 [50] definiálja. A szabvány meghatározása szerint a *belélegezhető* (vagy *inhalábilis*) frakció a munkahelyi aeroszoloknak az a tömegfrakciója, amelyet az egyén az orron és szájon át belélegez. A belélegezhető frakció a légmozgás sebességétől, irányától, a légzés gyakoriságától és egyéb tényezőktől (pl. attól, hogy levegővétel az orron és/vagy a szájon át történik) függ. A respirábilis frakció megközelítőleg azonos a munkahelyi aeroszolok azon tömegfrakciójával, amely bejut a tüdő alveolusaiba (gázcsereelő tartományába). Bár a legtöbb expozíciós határértéket az inhalábilis frakcióra adják meg, a hegesztési füstök esetében a részecskék többsége 1 µm alatti *aerodinamikai átmérővel*<sup>4</sup> rendelkezik, tehát a respirábilis frakcióba tartozik [49]. Az aeroszol frakcióknak az emberi légzőrendszeren belüli kiüledési tartományait, valamint a részecskeméret szerinti eloszlását az 2.1. és 2.2. ábra szemlélteti.

---

<sup>4</sup> Az *aerodinamikai átmérő* azonos azzal az átmérővel, amivel az ideális aeroszolzrészecske rendelkezik, melynek az üledési sebessége megegyezik a kérdéses részecske üledési sebességével. Az azonos aerodinamikai átmérővel rendelkező részecskék viselkedése is azonos, függetlenül azok méretétől, alakjától és anyagától.



1. ábra Az MSZ EN 481 által definiált aeroszol frakciók szemléltetésére szolgáló modell az emberi légzőrendszerrel (inhalable: belélegezhető, thoracic: thorakális, respirable: respirábilis)



2. ábra Az egyezményes belélegezhető, thorakális és respirábilis frakciók a teljes szálló porra vonatkoztatva, százalékban

A mintavétel helyes kivitelezése szempontjából fontos a *légzési zóna* meghatározása. Ez általánosságban a munkás arca körüli tér, ahonnan a levegőt veszi. Pontosabb megfogalmazásban az ún. „hemisféra”, melyet általában 0,3 m sugarú félgömbként fogadnak el; az emberi arc előtt található, középpontja az orrhoz irányuló vonal középpontjában van; alapja egy olyan sík, amely ezen a vonalon a fej tetejéig illetve a gége síkjáig terjed. Amennyiben a hegesztő fejpajzsot visel, a mintavételi feltétet azon belül kell elhelyezni. Amennyiben nincs rá lehetőség (pl., ha a személyi mintavevő jelentős mértékben



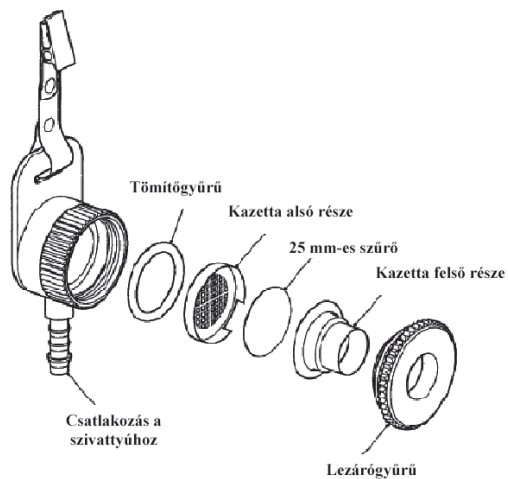
zavarja a munkavégzést) vagy az elemkoncentrációk háttérszintjét kívánjuk meghatározni, *statikus* (vagy *fix pontos*) mintavételeket is végezhetünk. Az így vett (háttér)minták általában nem alkalmasak az expozíciós határértékekkel történő összehasonlításra, mert az aeroszolok térbeli eloszlása a munkahelyeken nem egyenletes. Az aerodinamikai hatások következtében a háttér-mintavevők nem rendelkeznek ugyanazokkal a jellemzőkkel, mint a személyi mintavevők, a belélegezhető aeroszol koncentrációját rendszerint alábecsülik. Fix pontos mintavétel esetén a mintavételi feltételeket körülbelül a fej magasságában kell elhelyezni, akadályoktól, friss levegő beáramlástól és erős légmozgástól mentes helyeken.

A mintavételek kivitelezésénél döntő a mintavételi idő és a mintavételi gyakoriság helyes megválasztása. A mintavételt úgy kell tervezni, hogy az a lehető legkisebb befolyással legyen a hegesztő munkavégzésére és a minták a szokásos munkakörülményeket reprezentálják. Rövid időtartamú (15 perc, vagy kevesebb) mintavételekkel mérhetők a csúcskoncentráció [47] értékek. Az átlagos koncentráció [47] meghatározásához a mintavételeket a hegesztési események alatt folyamatosan kell végezni. Az átlagos koncentrációk meghatározásánál szükség szerint cserélhető a szűrő, amennyiben a hegesztési füst koncentrációja olyan nagy, hogy egyetlen szűrőn túl sok anyag halmozódna fel.

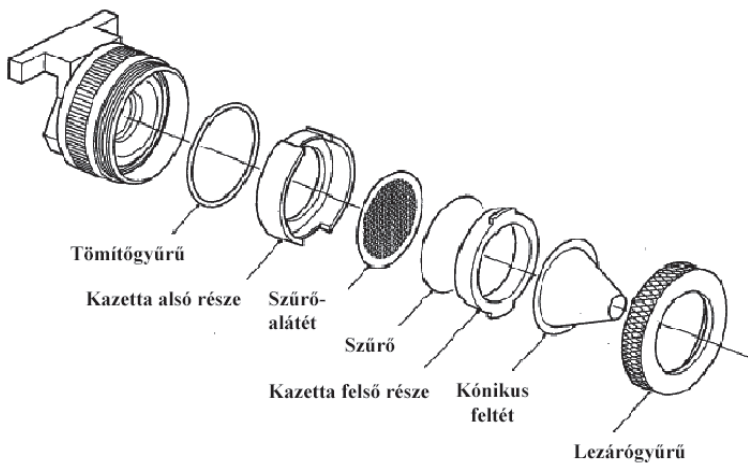
Attól függően, hogy az inhalábilis, vagy a respirábilis frakciót kívánjuk mintázni, különböző mintavevő készülékek szükségesek. Alapvető jellemzője minden mintavevő rendszernek, hogy egy mintavételi feltétbe helyezett szűrőből és egy a feltétbe flexibilis csővel csatlakozó szivattyúból áll, s a mintavétel során a szivattyú segítségével levegőt szívunk át a szűrőn keresztül.

Az MSZ EN 13205 [51] foglalkozik a lebegő részecskék koncentrációjának mérésére irányuló műszerek, köztük az alkalmazott mintavételi feltétek teljesítményének megállapításával. A különböző aeroszol frakciók mintavételére más-más mintavételi feltét áll rendelkezésre. Az inhalábilis frakció mintavételére legelterjedtebben használt: az ún. sokbemenetű mintavevő fej, az edinburgh-i Munkaegészségügyi Intézet (*Institute of Occupational Medicine*, rövidítve IOM) mintavételi feltétje és a kónikus inhalábilis mintavételi feltét (*conical inhalable sampler*, CIS). A különböző mintavételi feltétekkel ellátott mintavevő készülékek a fejek eltérő kialakítása következtében mind az alkalmazott szűrő átmérője, mind az átszívott levegő térfogatára tekintetében eltérnek. A sok-

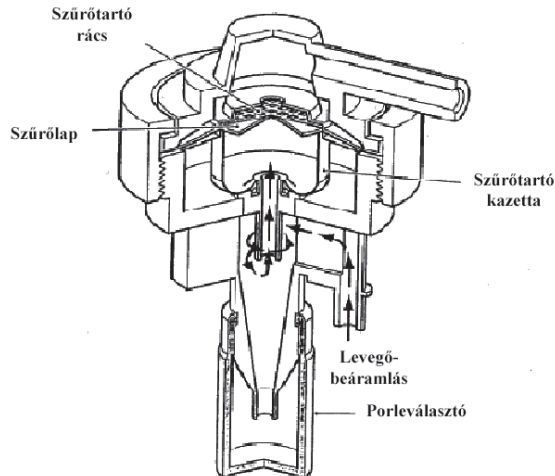
bemenetű és az IOM mintavevőkhöz olyan szivattyú szükséges, amely  $2,0 \pm 0,1$  liter/perc egyenletes térfogatáramot biztosít a teljes mintavételi periódus alatt. Ha CIS mintavételi feltétet alkalmazunk nagyobb teljesítményű szivattyúra van szükség, mely  $3,5 \pm 0,1$  liter/perc egyenletes térfogatáram biztosítására képes. Az alkalmazott levegő mintavételi szivattyúknak meg kell felelni az MSZ EN 1232 előírásainak. A három mintavételi feltét közül több kísérlet során is az IOM mintavevő adta a legjobb egyezést az inhalábilis frakcióra vonatkozó MSZ EN 481 irányérték specifikációjával a munkahelyi körülmények széles tartományában, ennek következtében előnyben részesítik ezt a típust a munkahelyi aeroszolk mintavétele során. Különös elővigyázatosságra van szükség, amennyiben a sok-bemenetű vagy CIS mintavételi feltétet használjuk, annak érdekében, hogy megelőzzük a személyi expozíció alul- vagy felülbecslését [52], ugyanakkor előfordulhat, hogy bizonyos körülmények között ezeknek a feltéteknek az alkalmazása több előnnyel járhat. A légmozgások változásainak kiküszöbölésére fejlesztették ki a *Button* mintavételi feltétet [53], melyhez azonban a legtöbb laboratórium számára rendelkezésre álló mintavételi szivattyúk által csak nehezen teljesíthető 4 liter/perc egyenletes térfogatáramot kell biztosítani. A munkahelyi aeroszolk respirábilis frakcióját általában ciklonos előválasztót tartalmazó mintavételi feltéttel gyűjtjük. Legelterjedtebben a *Higgins-Dewell* (HD) féle ciklon típust használják, amelyhez  $2,2 \pm 0,1$  liter/perc egyenletes térfogatáramot biztosító szivattyút kell csatlakoztatni. Újabban olyan mintavételi feltéteket is kifejlesztettek, amelyek a hegesztési füstök respirábilis és inhalábilis frakciójának együttes mintavételére alkalmasak [54]. Ezekben a fejekben a hagyományos ciklon helyett egy porózus poliuretán hab (PUF) szolgál a részecskék elválasztására. A szűrőn és a habban lévő részecskék képezik az inhalábilis frakciót, míg a szűrőn lévő részecskék a respirábilis frakciót. A módszer nagy előnye, hogy a hab külön kezelhető, az általa „megfogott” részecskék külön mérhetők. Ez azért fontos, mert különböző munkafázisok során más-más méretű részecskék képződnek; míg a hegesztés során döntően  $1\ \mu\text{m}$  alatti átmérőjűek, addig a köszörülésnél és más befejező műveleteknél már túlnyomórészt  $10\ \mu\text{m}$  feletti átmérővel rendelkezők. A két leggyakrabban alkalmazott inhalábilis mintavételi feltétet (IOM, CIS) és a HD ciklont a 2.3., 2.4. és 2.5. ábrák szemléltetik.



2.3. ábra IOM mintavételi feltét



2.4. ábra Kónikus inhalábilis (CIS) mintavételi feltét



2.5. ábra Higgins-Dewell (HD) féle ciklon

A mintavétel során alkalmazott szűrő átmérőjét mindig az alkalmazott mintavételi feltét típusa határozza meg, anyagának kiválasztását a mintavételt követő analízis célja (gravimetriás meghatározás, elemanalízis, kioldódás-vizsgálatok stb.) dönti el. Ha a hegesztési füst mintavételénél a dolgozó környezetében mérhető aeroszol-koncentrációt kívánjuk meghatározni súlyszerinti elemzéssel, akkor legelőnyösebb kvarc-, vagy üvegszálás szűrők alkalmazása, mert ezekre kevésbé jellemző a nedvesség megkötése miatti súlyváltozás, mint a cellulóz-észter szűrőknél, vagy az elektromos feltöltődés, mint a polivinilklorid (PVC) és Teflon szűrők esetében. Ha az aeroszolban jelenlévő fémek koncentrációjának mérése a cél, akkor olyan szűrőt kell alkalmazni, amely a mérendő fémekből elhanyagolható mennyiségeket tartalmaz szennyezőként, ill. a későbbi analitikai elemzéshez szükséges minta-előkészítés során könnyen kezelhető (pl. a fémek oldatba vitele során teljesen elroncsolható).

A mintavételek helyes kivitelezéséhez a fentebb említett eszközökön kívül szükség van kiegészítőkre is. A mintavételi szivattyúk ellenőrzéséhez például hordozható áramlásmérőre,

amely képes a kívánt térfogatáramot 0,1 liter/perc pontosságon belül mérni és pontossága egy nemzeti szabványra visszavezethető. A buborékos áramlásmérők előnyösebbek a térfogatáram mérésére, mert az általuk mért értékek függetlenek a hőmérséklettől és a nyomástól. Más áramlásmérők esetén szükséges lehet a hőmérséklet és a nyomás egyidejű mérése és korrekciók alkalmazása, ha ezek különböznek azoktól a körülményektől, amelyek mellett az áramlásmérőt kalibrálták. Személyi mintavételnél öveket, vagy nadrágtartókat használhatunk a mintavételi szivattyú rögzítéséhez abban az esetben, ha túl nagy a szivattyú ahhoz, hogy egy munkás zsebében elférjen. A szűrők szállításához előnyös olyan kazettákat használni, amelyek meggátolják a szűrők elszennyeződését vagy a gyűjtött anyag lepergését a szűrőkről. A legtöbb gyártó a mintavételi feltételekhez kínál ilyen kazettákat is.

## **2.2. Munkahelyi aeroszolk mintavételéhez általánosan alkalmazott személyi mintavételi feltételek összehasonlítása a hegesztési füstök vizsgálatában**

### **Bevezetés**

A munkahelyi aeroszol vizsgálatok (melyeknek a hegesztési füst vizsgálatok fontos részét képezik) legmeghatározóbb része a mintavétel. Az adott mintavétel helyességét a kitűzött analitikai célhoz képest a mintavételi körülmények, köztük az alkalmazott mintavevő készülék megválasztása döntik el. A munkahelyi aeroszol vizsgálatok során felmerülő mintavételi kérdésekkel, elsősorban a mintavételi feltételek tervezésével, ellenőrzésével és összehasonlításával számos szerző foglalkozott, s foglalkozik napjainkban is [55, 56]. *Daves* szerzőtársaival fűrészüzemek dolgozóinak fapor expozícióját vizsgálta [57]. A teljes szálló port, illetve a fapor belélegezhető és respirábilis frakcióját négyféle mintavételi feltétellel gyűjtve meghatározták a különböző mintavevőkkel mért koncentrációk arányát, s több esetben is a vártnál nagyobb eltéréseket találtak. Az összehasonlítások mindegyikénél szignifikáns volt a különbség, a legnagyobb eltéréseket a kis koncentrációk esetén tapasztalták. *Witschger* és munkatársai inhalábilis személyi mintavételi feltételek ellenőrzésére dolgoztak ki eljárást [58], melyet *Aizenberg* és kollégái fejlesztettek tovább [59]. A kidolgozott módszerek fő célja az inhalábilis mintavételi fejek ellenőrzésének egyszerűsítése, ezáltal a költségek csökkentése volt. Az egyszerűsített eljárásnak három fő előnye van: kevesebb mérés is elegendő, kisebb szélcsatorna is alkalmazható, s csökkenthető

az inhalálabilis mintavételi feltétek teljesítményében a laboratóriumok között tapasztalható különbség. A mintavételi hatékonyság ugyanakkor nem változott a korábban elvégzett kísérletek eredményeihez viszonyítva. *Lidén* munkatársaival párhuzamos személyi mintavételeket végzett IOM mintavételi feltétek és 37-mm átmérőjű nyitott Millipore kazetták felhasználásával hét olyan üzemben, ahol porképződéssel járó munkafolyamatokat végeztek [60]. A számított és Millipore kazettával meghatározott porkoncentrációkat az IOM feltét mérési adataival vetették össze. Az összevetésből kiderült, hogy a mért koncentrációk a számított értéktől 25%-kal maradtak el. A munkahelyi és a szelcsatornában végzett kísérletek között is eltérés mutatkozott. Számos kísérletet végeztek a fentebb már részletesebben bemutatott IOM és CIS mintavételi fejekkel, melyek során többek között a gyűjtött minták gravimetriás meghatározásának pontosságát [61, 62] illetve a feltétek kezelhetőségét is vizsgálták [62]. Az IOM és CIS mintavételi feltétek abban a kísérletben is szerepeltek, ahol hatféle inhalálabilis feltétet hasonlítottak össze *Li* és munkatársai [63]. Megállapítást nyert, hogy az IOM és CIS fejek mintázási hatékonysága nagyban függ a légmozgások irányától és sebességétől, valamint a mintázott részecskék méretétől. A respirálabilis és thorakális aeroszol frakció gyűjtésére szolgáló mintavételi feltétek modellezésre és jellemzőik meghatározására is találunk példákat a szakirodalomban [64, 65]. Várható, hogy a munkahelyi levegő vizsgálatokkal foglalkozó szabványokban rögzített követelmények szigorodása – a növekvő tudományos igényekkel együtt – a mintavételi technikák fejlesztését a munkahelyi levegő vizsgálatok homlokterében tartják majd az elkövetkezendő években is.

A hegesztési füstök mintavétele során felmerülő problémákat vizsgálta *Van der Heever* [66]. Megállapítást nyert, hogy bizonyos feltét típusok esetén a legnagyobb hibát az a mintavesztés okozza, ami annak következtésen lép fel, hogy az átszívott levegő egy része nem a szűrőn keresztül, hanem a szűrő széle mellett áramlik. A jelenség neve angolul: *bypass leakage*. *Chung* és munkatársai fejlesztették ki azt a fentebb már említett mintavételi fejet, mellyel a hegesztés és kísérő műveletei során keletkező inhalálabilis és respirálabilis aeroszol frakció egy porózus poliuretán hab segítségével egyidejűleg gyűjthető [54]. A vizsgálatok jó egyezést mutattak olyan kísérletekkel, amikor a respirálabilis frakciót külön mintavételi feltéttel gyűjtötték. A mintavételi feltét elhelyezése a hegesztő fejpajzsán belül annak mérete miatt sokszor nehezen kivitelezhető. Amennyiben azon kívül rögzítjük – annak

ellenére, hogy eleget teszünk a légzési zónában történő elhelyezés követelményének – a hegesztő expozícióját jelentősen felülbecsülhetjük [67]. Az utóbbi években ennek a problémának a megoldására fejlesztette ki *Lidén* és munkatársa azt a „mini-mintavevőt”, aminek a rögzítéséhez az elektronikai üzletekben is kapható *headset*-et használták [68]. A mintavevő munkahelyi körülmények között végzett tesztjeinek eredményei biztatóak, az egyetlen jelentős probléma a kisméretű szűrő (átmérője mindössze 13 mm) viszonylag gyors telítődéséből fakadt.

Az OMFI Kémiai Laboratóriumában a már bemutatott feltétek közül a kísérletek megkezdésekor az IOM, CIS és HD ciklonnal ellátott respirábilis mintavevők álltak rendelkezésre. Mivel a kétféle inhalábilis aeroszol mintavevő mindegyike más előnyökkel és hátrányokkal rendelkezik, néhány esetben az IOM, más esetekben a CIS mintavételi fej használata kedvezőbb. Kézenfekvő volt a rendelkezésre álló mintavételi feltétek összehasonlítása a hegesztési füstök vizsgálatában. Az összehasonlításokhoz két hegesztőüzemben gyűjtöttünk mintákat. Fix pontos és személyi mintavételekkel párhuzamosan mintáztunk a háromféle mintavételi feltéttel. A mintavételt követően elvégeztük a szűrőkön található füst-minták tömeg szerinti meghatározását, majd feltárást követően induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriás (ICP-AES) és kvadrupol detektálású induktív csatolású plazma tömegspektrometriás (Q-ICP-MS) módszerrel megmértük azok teljes fémtartalmát. A tömegmérés adatai és a szűrőkön mért fémkoncentráció értékek felhasználásával kiszámítottuk a munkahelyi levegőben a különböző mintavételi fejekkel mérhető por- és fémkoncentrációkat. A fémkoncentráció értékeket az inhalábilis fejek esetén statisztikai módszerrel (*Student féle t-próba*) hasonlítottuk össze, illetve kiszámítottuk a különböző fémekre a respirábilis és inhalábilis aeroszol frakciók arányát a vizsgált hegesztési füstökben.

## **Anyag és módszer**

### *Mintavétel*

Két mintavételi helyen - nevezzük őket **A** és **B** acélszerkezetet előállító hegesztőüzemnek - vettük a hegesztési füst mintákat. Mindkét üzemben kevert védőgázas fogyóelektródás ívhegesztést végeztek (a védőgáz összetételében voltak eltérések), mellyel az **A**-nál

ötvözetlen szerkezeti acélokat és kétféle (ferrites és ausztenites) korrózióálló acélt (X2CrNi12, X6CrNiTi1810), míg a **B**-nél kizárólag ötvözetlen szerkezeti acélokat hegesztettek. A **B** üzemnél lehetőség volt arra, hogy a hegesztők munkatevékenységeinek jelentősebb akadályozása nélkül, két-két személyi mintavevőt, egy IOM (SKC Inc., Eighty-Four, PA, USA) és egy HD ciklonnal ellátott respirábilis mintavevőt (SKC Inc., Eighty-Four, PA, USA) helyezünk el 12 dolgozón úgy, hogy a mintavételi feltételeket azok légzési zónájában, a kabátjuk hajtókáján rögzítettük. Az **A** üzemben főként statikus mintavételeket végeztünk, mivel a dolgozókat a rajtuk elhelyezett mintavevők zavarták volna a munkában. Ezért itt 5 olyan mintavételi helyet választottunk ki, amelyek legfeljebb 2 m távolságban voltak a hegesztési folyamatoktól. Ezeken a helyeken háromféle mintavevőt helyeztünk el, egy CIS (Casella, Bedford, UK), egy IOM és egy HD ciklonnal ellátott respirábilis mintavevőt, így amellet, hogy két aeroszol frakciót mintáztunk egyidejűleg, lehetőség nyílt a kétféle, belélegezhető frakció gyűjtésére szolgáló mintavételi feltét összehasonlítására is. A mintavételek időtartama 30 és 120 perc között változott. A későbbi mintavételeink során ezeket az időket csökkentettük; részben a szűrők eltömődésének fokozott veszélye miatt, részben azért, mert a fémkoncentráció mérésekhez alkalmazott analitikai technika érzékenysége lehetővé teszi a kisebb mennyiségű füstmintákból is a pontos meghatározást. 0,8 µm pórusátmérőjű cellulóznitrát anyagú szűrőket (Millipore Corp., Billerica, USA) használtunk, melyekből a respirábilis és az IOM feltétbe 25 mm átmérőjűt, míg a CIS fejbe 37 mm átmérőjűt kell helyezni. A szűrőtípus kiválasztását az indokolta, hogy – bár az aeroszol-koncentráció meghatározásához szükséges súly szerinti meghatározásoknál kevésbé pontos eredményeket ad, mint más szűrőtípusok (pl. PVC) – a fémkoncentráció mérésnél a minták feltárása sokkal egyszerűbb és hatékonyabb. A mintavétel előtt DryCal (SKC Inc.) típusú foto-optikai érzékelővel ellátott áramlásmérő segítségével beállítottuk, majd feljegyeztük a mintavételi szivattyúk (Vortex típusú, Casella) térfogatáramát annak megfelelően, hogy az adott szivattyút milyen típusú mintavételi feltétbe csatlakoztattuk. A térfogatáramokat a mintavétel végén is ellenőriztük. A mintavétel kezdetének és végének pontos időpontját szintén feljegyeztük. Kihagytuk a későbbi elemzésekből azokat a mintákat, amelyeknél az átszívott levegő térfogatárama a kezdeti értékhez képest 10%-nál nagyobb mértékben változott. A többi mintánál az átszívott levegőtérfogatot úgy számítottuk ki, hogy a



mintavétel időtartamát megszoroztuk a kezdeti és a mintavétel végén mért térfogatáramok átlagával.

#### *Minta-előkészítés és analitikai meghatározás*

A hegesztési füst mintákat 14 db Teflon bombával ellátott mikrohullámú feltáró berendezésben (CEM, MARXS, Matthews, USA) 2,0 cm<sup>3</sup> koncentrált (cc.) salétromsav (Fluka, Buchs, Switzerland) és 0,5 cm<sup>3</sup> 30%-os hidrogén-peroxid (Fluka, Buchs, Switzerland) oldat elegyével két-lépéses nyomáskontrollált feltáró program („felfűtés” max. 11 bar nyomásig 600W teljesítményen 25 perc alatt, tartás 600W teljesítménnyel 5 percgig) alkalmazásával elroncsoltuk, majd a kapott oldatokat 25 cm<sup>3</sup>-re töltöttük fel nagy tisztaságú ioncserélt vízzel (18,2 MΩ cm, Elga Purelab System). Feltöltés előtt belső standardként szkandiumot (Sc) és yttriumot (Y) tartalmazó oldatot adtunk a folyadékmintákhoz. Az előbbi elemet a Q-ICP-MS, míg az utóbbit az ICP-AES meghatározásoknál alkalmaztuk. A készülékekről, az alkalmazott mérési paraméterekről és az elemanalitikai meghatározások minőségellenőrzéséről bővebben a „3.2. Hegesztési füstök teljes fémtartalmának meghatározása” című alfejezetben lesz szó.

#### **Eredmények és értékelésük**

A szűrőn mért fémkoncentráció értékeket (µg/szűrő, mg/szűrő) elosztottuk az átszívott levegőtérfogatokkal, így megkaptuk a különböző mintavételi feltételekkel meghatározott munkahelyi levegő-fémkoncentrációkat (µg/m<sup>3</sup>, mg/m<sup>3</sup>). A koncentráció-tartományokat az 2.1. táblázat tartalmazza.

Mért fém	Koncentráció tartomány			
	A üzem (statikus mintavétel)		B üzem (személyi mintavétel)	
	Belélegezhető frakció	Respirábilis frakció	Belélegezhető frakció	Respirábilis frakció
Cr (µg/m <sup>3</sup> )	46 – 142	33 – 104	1,8 – 8,1	0,95 – 7,2
Mn (mg/m <sup>3</sup> )	0,033 – 0,11	0,030 – 0,095	0,14 – 1,74	0,010 – 1,81
Ni (µg/m <sup>3</sup> )	20 – 59	14,3 – 41	1,2 – 5,8	0,73 – 4,7
Co (µg/m <sup>3</sup> )	0,10 – 0,28	0,06 – 0,15	0,08 – 0,56	0,05 – 0,43
Fe (mg/m <sup>3</sup> )	0,14 – 0,56	0,09 – 0,26	1,18 – 14,0	0,83 – 14,2

2.1. táblázat A munkahelyi levegő fémkoncentráció értékek alakulása a két mintavételi helyen

Mivel a hegesztési füst eloszlása a munkahely légtérében még a forrás közelében sem egyenletes, ezek a koncentrációk viszonylag széles tartományokon belül alakultak. Az egyes fémek koncentrációjának alakulását már előre megbecsülhetjük azok egyensúlyi gőznyomásának [69] ismeretében, hiszen a füst elsősorban a hozaganyagot (kisebb mértékben a hegesztett ötvözetet) alkotó fémek párolgása során keletkezik [12]. Így nem meglepő, hogy a füstben legnagyobb mennyiségben a vas van jelen. A mangánnak kis koncentrációja ellenére viszonylag nagy a gőznyomása, így még erősen ötvözőtt, nagy krómtartalmú acélok hegesztési füstjében is összevethető a mennyisége a krómmal, míg ötvözetlen acélok esetén ennél is nagyobb koncentrációban lehet jelen. A nikkel alacsonyabb gőznyomásának megfelelően kisebb százalékban jelenik meg, míg a kobalt mennyisége szinte elhanyagolható.

Az egyes fejekkel vett mintákra kapott értékekkel végeztük el azután kívánt összehasonlításokat, először a kétféle inhalációs feltét összehasonlítását. 11 CIS/IOM arányt vetettünk egybe mind az öt vizsgált fém esetében (2.2. táblázat). A statisztikai értékelés nem mutatott szignifikáns különbséget a króm, nikkel, kobalt és mangán esetében, míg a vasnál ez a különbség szignifikánsnak bizonyult. Ez utóbbi valószínűleg annak a következménye, hogy a nagy mennyiségben felszabaduló vas a hegesztési aeroszolban kevésbé egyenletesen oszlik el. Az eredmények alapján mégis megállapítható, hogy a CIS és IOM mintavételi feltételek a gyakorlatban egyenértékűen használhatók a hegesztési füstök belélegezhető frakciójának mintavételére.

	Cr	Mn	Ni	Co	Fe
<i>CIS/IOM arány</i>					
Átlag <sup>a</sup>	1,05	1,04	1,03	1,07	1,16
Az átlag szórása	0,14	0,11	0,17	0,14	0,18
RSD <sup>b</sup> (%)	12,9	10,2	17,0	12,8	15,9
Középérték	1,05	1,08	1,06	1,09	1,15
<i>Abszolút eltérés CIS-IOM (%)</i>					
Átlag	10,4	9,6	14,7	13,4	19,8
Szórás	9,4	5,7	8,8	6,7	13,7
Student-féle t-érték <sup>*</sup>	1,15	1,34	0,59	1,70	2,85

<sup>a</sup>Számtani közép, <sup>b</sup>Relatív szórás

<sup>\*</sup>  $t_{KR}$  (kritikus t-érték): 2,23; 95% statisztikai megbízhatósági szint

2.2. táblázat A kétféle inhalációs mintavételi feltét összehasonlítása (N = 11)

Az inhalábilis és respirábilis frakciók összehasonlításánál a respirábilis mintavevő fejjel vett minták eredményeit – amennyiben lehetőség volt rá – mindkét inhalábilis fej eredményeivel összevetettük. Az azonos mintavételi helyen, illetve az azonos személynél vett minták eredményeit használtuk az értékelésben. Az eredményeket a 2.3. táblázatban rögzítettük.

Respirábilis/inhalábilis arány	Cr	Mn	Ni	Co	Fe
<i>Statikus mintavétel</i>					
Átlag <sup>a</sup> (N <sup>b</sup> = 25)	0,73	0,86	0,67	0,59	0,57
Az átlag szórása	0,15	0,14	0,12	0,11	0,16
RSD <sup>c</sup> (%)	20,1	16,5	17,3	18,8	27,7
Középérték	0,77	0,90	0,71	0,59	0,62
<i>Személyi mintavétel</i>					
Átlag (N = 18)	0,68	0,98	0,64	0,64	0,82
Az átlag szórása	0,19	0,42	0,21	0,21	0,35
RSD (%)	27,4	43,1	33,1	32,3	42,0
Középérték	0,62	0,83	0,59	0,57	0,75

<sup>a</sup>Számtani közép, <sup>b</sup>Elemzett füstminták száma, <sup>c</sup>Relatív szórás

### 2.3. táblázat A fémek megoszlása a respirábilis és inhalábilis aeroszol frakciók között

Látható, hogy a respirábilis aeroszol fémkoncentráció értékei a statikus mintavételeknél 57-86%-át teszik ki a belélegezhető frakció fémkoncentráció értékeinek, míg ez az arány 64-98% a személyi mintavételek esetében. A statikus mintavételek során a mangán esetén meghatározott 0,86-os respirábilis/inhalábilis arányt a későbbiek során *Lidén* és munkatársa is megerősítették [68], akik hasonlóan munkahelyi körülmények között mintázva a fenti arányt 0,83-nak találták. Ugyanakkor a statikus és személyi mintavételek között kisebb különbséget észleltek. A saját kísérleteknél a mangán esetén a respirábilis/inhalábilis arány 0,98 volt, ami a gyakorlatban azt jelenti, hogy szinte a teljes mangánmennyiség a respirábilis frakcióban – tehát döntően 4,25 µm alatti átmérőjű részecskék formájában – található. Az eredmények ismételten arra hívják fel a figyelmet, hogy a hegesztési aeroszolban jelenlévő fémek túlnyomórészt a respirábilis frakcióban halmozódnak fel, aminek jóval nagyobb lehet az egészségkárosító hatása [20].

### 3. A HEGESZTÉSI FÜSTÖK KÉMIAI ANALÍZISE

#### 3.2. A hegesztési füstök tömeg szerinti elemzése

A munkahelyi porok elemzésének legegyszerűbb és leggyakrabban alkalmazott eszköze azok tömeg szerinti (vagy gravimetriás) mérése. Az aeroszol-kibocsátás mértéke meghatározásának ez az elsődleges eszköze, ugyanakkor tájékoztatóul szolgál a későbbi analitikai vizsgálatokhoz is. A munkahelyi káros anyag kibocsátás szabályozásában is alkalmazzák a porkoncentrációt, a különböző munkatevékenységek esetén eltérő értékeket adva meg a megengedett porkoncentrációra. A hegesztési füstökre vonatkozó határérték koncentráció Európa legtöbb országában jelenleg  $5 \text{ mg/m}^3$ .

Az MDHS 14/3 angol szabvány [52] mellett, hogy általános módszereket ír le a munkahelyi levegőben megjelenő aeroszolak mintázására, a minták gravimetriás meghatározására is jó gyakorlati útmutatót nyújt. Az ISO 10882-1 [49] és a BS EN ISO 15011-1 [70], melyek elsősorban hegesztési füst mintavétellel foglalkoznak ugyancsak bővebben kitérnek a minták gravimetriás vizsgálatára. Ezeknek a lényege, hogy az előre lemért tömegű szűrőre megfelelő körülmények között vett füstminta tömegét a mintavételt követően újra lemérjük, s a tömegkülönbségből kiszámítjuk a szűrőn felfogott füst mennyiségét. Ebből – ismerve az átszívott levegő térfogatát –, megkapjuk a füst koncentrációját – a mintavételi stratégiától függően – a dolgozó légzési zónájában vagy a munkahelyi légtérben. A gravimetriás elemzés pontosságának fő meghatározói: a mintavételhez használt szűrőtípus (a kiválasztás szempontjaival a hegesztési füstök mintavételénél foglalkoztam részletesen), illetve a tömegméréshez használt mérleg típusa. Ez utóbbinál követelmény, hogy könnyen alkalmazkodjon a szűrőanyagok, esetenként a szűrőtartó kazetták tárasúlyához és  $0,01 \text{ mg}$  vagy ennél jobb leolvasási osztásközzel rendelkezzen [52]. Lényeges megjegyezni, hogy egy mérleg tömegmérési reprodukálhatósága lényegesen rosszabb, mint az várható lenne a skála legkisebb osztásából. Az exponátlan anyagok tömegmérésének több napon keresztüli megismétlése irányadóbb a valódi teljesítőképességre. A gravimetriás elemzés kimutatási határa egy adott alkalmazás esetén úgy becsülhető meg, hogy a mintavétel előtt és után lemért 3 db vak minta (olyan szűrő, amire nem vettünk mintát) tömegváltozásának szórását hárommal megszorozzuk. A vak tömegek változásának nagysága csökkenthető kevésbé

nedvszívó szűrőanyag kiválasztásával, vagy a tömegmérési környezet hőmérsékletének és páratartalmának jobb szabályozásával [52]. A nedvesség megkötése következtében fellépő tömegváltozások kiküszöbölésére célszerű a szűrőket a mintavétel előtt és után legalább egy éjszakán át a tömegmérésre kialakított, megfelelően szabályozott klímájú helyiségben kondicionálni [49].

A munkahelyi aeroszolkoncentráció folyamatos mérésére egyre szélesebb körben alkalmazzák a direktkijelzésű aeroszol-mérőket. Ezek képesek az adott légtér aeroszolkoncentrációjának gyors követésére, amely akár másodpercenkénti visszajelzést is jelenthet. Több gyártó (TSI, Casella) állít elő ilyen készülékeket (*DustTrak<sup>TM</sup>*, *Microdust Pro<sup>TM</sup>*), ezek működése az aeroszol részecskék fényszórásán alapul. A különböző készülékek eltérő szögű (12-20°, 90°) fényszórást detektálnak, de általában ugyanolyan fényforrást (infravörös lézer) használnak. Különböző feltételekkel ellátva alkalmasak többféle aeroszol frakció (PM10, PM2.5, PM1.0, thorakális, respirábilis) mérésére is.

## **3.2. Hegesztési füstök teljes fémtartalmának meghatározása**

### **3.2.1. Meghatározás oldatból**

A hegesztési füstökben jelenlévő fémek teljes mennyiségét általában a minták oxidatív feltárással nyert oldataiból határozzák meg láng és grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria (FAAS, GFAAS), ICP-AES és ICP-MS felhasználásával. Ezen elemzési módszerek gyakorlatilag egyformán alkalmasak lehetnek a meghatározások elvégzésére, alkalmazásukat mindig a rendelkezésre álló mérőműszer ill. a mérni kívánt fémek koncentrációja szabja meg. Hangsúlyozandó, hogy a minta vagy a minta és a szűrő együttes, maradéktalan oldatba vitele meghatározó lépés az analitikai kémiai vizsgálat egésze szempontjából. Ezért számos feltárási módszert vizsgáltak és hasonlítottak össze a kutatók [71, 72], melyek eredményeképpen napjainkban olyan nemzetközi szabványok [73] állnak rendelkezésre, melyek több lehetőséget kínálnak a vizsgálni kívánt hegesztési füstök hatékony feltáráására. Néhány általánosan alkalmazott feltáró elegyet és eszközt mutat be a 3.1. táblázat.

A hegesztési füst mintázásához használt szűrő anyaga	Feltáró elegy	Feltáráshoz alkalmazott eszköz
kvarc szál	$\text{HNO}_3 - \text{HF}$	Ultrahangos fürdő
kevert cellulózeszter	$\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4 - \text{HF}$	Zárt mikrohullámú feltáró
kevert cellulózeszter	$\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4 - \text{HCl}$	Melegítőlap
kevert cellulózeszter	$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HCl}$	Melegítőlap
kevert cellulózeszter	$\text{HNO}_3$	Zárt mikrohullámú feltáró
kevert cellulózeszter	$\text{HNO}_3 - \text{HF}$	Zárt mikrohullámú feltáró
kevert cellulózeszter	$\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$	Melegítőlap

3.1. táblázat A hegesztési füstök feltárásánál általánosan alkalmazott feltáró elegyek és eszközök a teljes fémtartalom oldatból történő meghatározásához

#### Az ICP-OES és ICP-MS mérési technikák összehasonlítása a hegesztési füstök vizsgálatában

Az OMFI Kémiai Laboratóriuma a fent említett elemanalitikai technikák mindegyikével rendelkezik. Közülük a kísérletek során a több elem egyidejű meghatározását lehetővé tévő, így általában költség- és időhatékonyabb technikákat, az ICP-AES-t és ICP-MS-t részesítettük előnyben. Az Agilent 7500a (Agilent Tech.) Q-ICP-MS és Optima 3200DV (Perkin Elmer Inc.) ICP-AES készülékekre kidolgozott mérési módszereket össze is hasonlítottuk a Mn, Cr, Ni és Co hegesztési füstből történő meghatározásában. A fémek kiválasztása a hegesztett acélok és alkalmazott hozaganyagok összetétele alapján történt. A fontosabb mérési paramétereket tartalmazza a 3.2. és 3.3. táblázat. Az ICP-AES alkalmazásánál a vasat is meghatároztuk, azonban a várható nagy koncentrációk miatt az ICP-MS módszerrel nem elemeztük.

RF teljesítmény	1250 W
Mintázási mélység	7,0 mm
Közbülső gáz (Ar)	1,2 dm <sup>3</sup> /min
Külső gáz (Ar)	15,0 dm <sup>3</sup> /min
Aeroszol vivőgáz (Ar)	1,15 dm <sup>3</sup> /min
Mintabeviteli térfogatáram	0,4 cm <sup>3</sup> /min
Porlasztó	Babington elvű
Ködkamra	kettős utas, kvarc
Mintázó kónusz	Ni, 1,0 mm
Merítő kónusz	Ni, 0,7 mm
Detektálási mód	Peak jumping
Mért izotópok	<sup>52</sup> Cr, <sup>55</sup> Mn, <sup>59</sup> Co, <sup>60</sup> Ni, <sup>62</sup> Ni
Belsőstandard	<sup>45</sup> Sc

3.2. táblázat Az ICP-MS berendezés  
üzemi paramétereit

RF teljesítmény	1300 W
Közbülső gáz (Ar)	0,5 dm <sup>3</sup> /min
Külső gáz (Ar)	15,0 dm <sup>3</sup> /min
Aeroszol vivőgáz (Ar)	1,5 dm <sup>3</sup> /min
Mintabeviteli térfogatáram	1,5 cm <sup>3</sup> /min
Porlasztó	Babington elvű
Ködkamra	ciklonos, Pyrex üveg
Plazmafigyelés	radiális
Analitikai vonalak hullámhossza	Cr 283,563 nm, Fe 259,939 nm, Mn 257,610 nm, Ni 231,604 nm, Co 228,616 nm
Belsőstandard	Y 360,073 nm

3.3. táblázat Az ICP-AES berendezés  
üzemi paramétereit

"A hegesztési füstök mintavétele" című fejezetben leírt mintavételt és minta-előkészítést követően nyert 104 darab hegesztési füst mintát (köztük a minőségellenőrzéshez használt és vak mintákat) mindkét módszerrel elemeztük. A minőségellenőrzéshez 0,8 µm pórusátmérőjű 25 és 37 mm-es cellulóznitrát anyagú adalékolt szűrőket alkalmaztunk. Az adalékolást minden vizsgált fémre nézve két koncentrációértéken végeztük el. Az ICP-AES módszert rendszeres körvizsgálati részvétellel is ellenőriztük. A körvizsgálatot (*Workplace Analysis Scheme for Proficiency – WASP*) a buxtoni (Anglia) székhelyű *Health and Safety Laboratory* szervezi évente négy alkalommal. Ezeken évek óta eredményesen vettünk részt. Az eredményesség illusztrálására néhány körvizsgálati eredményt mutat be a 3.4. táblázat.

Fém	ICP-AES eredmény (µg/szűrő)	Várt érték (µg/szűrő)	Visszanyerés (%)	Különbség (%)
<i>60. kör</i>				
Cr	46,4	49,7	93,3	-6,7
Ni	12,1	13,4	90,4	-9,6
Fe	122,5	133,3	91,9	-8,1
Mn	37,6	41,3	90,9	-9,1
<i>61. kör</i>				
Cr	179,9	188,4	95,5	-4,5
Ni	52,7	60,7	86,8	-13,2
Fe	477,2	497,2	96,0	-4,0
Mn	138,6	149,4	92,8	-7,2
<i>62. kör</i>				
Cr	13,5	14,2	95,2	-4,8
Ni	4,4	5,0	88,8	-11,2
Fe	27,6	30,5	90,5	-9,5
Mn	12,9	14,3	90,1	-9,9
<i>63. kör</i>				
Cr	48,9	53,4	91,6	-8,4
Ni	16,0	18,5	86,5	-13,5
Fe	100,5	110,1	91,3	-8,7
Mn	48,2	54,0	89,3	-10,7
<i>64. kör</i>				
Cr	85,5	91,6	93,3	-6,7
Ni	10,1	9,9	102,3	2,3
Fe	112,0	113,2	98,9	-1,1
Mn	133,0	137,6	96,7	-3,3

### 3.4. táblázat WASP eredmények, ICP-AES módszerrel meghatározva

A kétféle módszerrel meghatározott fémkoncentrációk összehasonlítását statisztikai számítással, *Student félé t-próbával* végeztük el. A t-próba szignifikáns eltéréseket mutatott a Cr, Ni és Mn esetén a 10 µg/dm<sup>3</sup>-nél kisebb koncentrációknál. Ez várható volt, hiszen ezek a koncentrációk az ICP-AES módszernek az adott fémekre vonatkozó meghatározási határaihoz közeleiek vagy az alattiak. A mért Co-koncentrációk mindegyike kisebb volt az ICP-AES módszer meghatározási határánál, ez megmutatkozott az ICP-MS-sel mért értékektől való



nagy eltérésekben is. Ugyanakkor a  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -nél nagyobb koncentrációk esetén a t-próba nem mutatott szignifikáns eltérést a két módszer között a Mn és Cr esetében, míg a Ni-nél az eltérés szignifikánsnak mutatkozott. Ennek ellenére az ICP-MS és ICP-AES mérési technikák egyenértékűen alkalmazhatók a  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  feletti koncentráció-tartományban, mivel az eltérés elhanyagolható, ha a módszerektől megkívánt pontosságot ( $\pm 10\%$ ) vesszük figyelembe. Az összehasonlítás eredményeit tartalmazza a 3.5. táblázat.

	Cr	Mn	Ni
N (összehasonlítások száma)	66	85	57
Koncentráció-tartomány ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )	10 – 6000	10 – 7500	10 – 3000
A különbségek átlaga (%)	1.48	0.92	2.68
A különbségek átlagának szórása (%)	6.35	4.52	4.80
Az abszolút különbségek átlaga (%)	5.27	2.94	3.87
Az abszolút különbségek átlagának szórása (%)	3.79	3.54	3.89
Az abszolút különbségek középértéke (medián) (%)	4.90	1.72	2.74
t (Student-féle t-érték)	1.95	1.90	4.32
$t_{Kr}$ (95% statisztikai megbízhatósági szint)	2.00	1.99	2.00

3.5. táblázat Az ICP-AES és ICP-MS mérési módszerek összehasonlítása a hegesztési füstök vizsgálatában

A későbbiek során mindkét módszert alkalmaztuk az analitikai feladat függvényében, ugyanakkor kijelenthető, hogy a munkahelyi levegő toxikus fémtartalmának meghatározására az esetek többségében megfelelő az ICP-AES technika, nem szükséges a nagyobb szakértelmet megkövetelő, s általában költségesebb, ugyanakkor kisebb meghatározási határokat biztosító ICP-MS technika használata. Ennek illusztrálására következik egy példa.

*Példa a megfelelő analitikai módszer kiválasztására hegesztési füstök fémtartalma vizsgálatának esetében*

A 25/2000-es kormányrendelet [47] a hegesztési füstökben is gyakran előforduló nikkeldioxidra (NiO)  $0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$  maximális koncentrációt (MK) ír elő a munkahelyi levegőben. Általános követelmény, hogy a meghatározási határ legyen legalább a határérték-koncentráció 20%-a. Ebből következik, hogy  $0,02 \text{ mg}/\text{m}^3$  NiO koncentrációt kell tudnunk meghatározni az alkalmazandó analitikai módszerünkkel a munkahelyi levegőjében. Mivel a

kapott eredmény – elemanalitikai eljárásokról lévén szó – nikkell koncentráció, a NiO koncentrációt Ni koncentrációvá kell átalakítani. (Tételezzük fel, hogy a Ni teljes mennyisége NiO formájában van a mintában.) Figyelembe véve a NiO és Ni moláris tömegét, a határérték 20%-a 0,016 mg/m<sup>3</sup>-nek adódik a Ni-re nézve (MK<sub>20%, Ni</sub>). Abban az esetben, ha a munkahelyi levegőt IOM típusú mintavételi feltétellel mintázzuk, a feltétbe helyezett szűrőn 2,0 ± 0,1 dm<sup>3</sup>/perc egyenletes térfogatárral kell átszívni a levegőt. A maximális koncentráció meghatározásakor előírás a 15 perc időtartamú mintavétel, így az átszívott levegő térfogata (V<sub>lev</sub>) 30 dm<sup>3</sup> = 0,03 m<sup>3</sup> lesz. Tegyük fel továbbá, hogy a szűrőmintából roncsolás után, oldatból határozzuk meg a Ni koncentrációját, és 0,01 dm<sup>3</sup> (V<sub>o</sub>) térfogatra töltjük fel a mintaoldatot. Így az analitikai módszerünktől elvárt meghatározási határ a nikkell esetén (MH<sub>Ni</sub>) – a feltételezések figyelembe vételével – a következő egyenlettel (3.1. egyenlet) számítható ki:

$$MH_{Ni} = \frac{MK_{20\%, Ni} \times V_{lev}}{V_o} \quad 3.1. \text{ egyenlet}$$

Elvégezve a behelyettesítéseket, az analitikai módszerünktől elvárt meghatározási határ: 0,048 mg/dm<sup>3</sup>-nek adódik. Ez az érték nagyon közel van az általánosan alkalmazott ICP-AES készülékek 0,01 – 0,05 mg/l közötti meghatározási határaihoz, viszont az ICP-MS technikával jól mérhető, ahol a meghatározási határ 0,001 mg/l-nél is kisebb. Természetesen ezek a koncentrációk erősen függenek az alkalmazott mérőkészülék típusától és beállításaitól, ez esetben viszont mindkét technika alkalmas a munkahelyi levegő NiO koncentrációjának a rendeletben megadott határértékkel való összehasonlításához szükséges meghatározásának elvégzésére.

### 3.2.2. Meghatározás a hegesztési füst minta feltárása nélkül

A hegesztési füst minták teljes fémtartalmának feltárásmentes meghatározására alkalmas lehet a röntgenfluoreszcens spektrometria (XRF), és annak rokon módszerei, amikor a gerjesztéshez nem röntgensugárzást, hanem töltött részecskéket (Particle Induced X-ray Emission, PIXE) vagy elektronokat használunk. Ez utóbbi technika magyar elnevezése elektronsugaras mikroanalízis, angol neve Electron Probe Micro Analysis (EMPA). Ezen módszerek közül a vizsgálataim során az XRF technikát alkalmaztam. Ennek fő előnyét az

oldatból történő elemzésekkel összehasonlítva a sokszor költség- és időigényes minta-előkészítési lépés kihagyása jelenti. Bár megfelelő minta-előkészítéssel nagyobb precizitás és jobb kimutatási határok érhetők el, nagyon sok esetben ez a lépés jelenti a meghatározás során felmerülő hibáknak a fő forrását. Ugyanakkor szűrőkre gyűjtött aeroszolként XRF technikát alkalmazva gyakorlatilag nincs szükség minta-előkészítésre [74]. Annál nagyobb kihívást jelenthet a megfelelő kalibrációs módszer kidolgozása szűrőkre vett minták XRF elemzésénél. Ennek a problémának a megoldására számos módszer született. A fémek és félfémek munkahelyi aeroszolókból történő meghatározására kidolgozott MDHS 91 angol szabvány [75] olyan kalibrációs módszert ír le, melynek során a mérni kívánt fémek vegyületeinek keverékéből az e célra kialakított aeroszol generátorral képeznek füstöt, melyet aztán előre lemért tömegű membránszűrőkön szívatnak keresztül a megfelelő mintavételi előírások szerint. A szűrőkre rakódott füst tömegéből és a porkeverék összetételéből pontosan kiszámítható a szűrőkön lévő fémek mennyisége. A pontosság egyik meghatározója a tömegmérés bizonytalansága. A szabvány a módszer ellenőrzésére épp az ICP-AES, AAS és ICP-MS technikákat ajánlja, így a feltárás még ez esetben sem kerülhető el teljesen. Ugyanakkor nem jelent akkora problémát, hisz pontosan ismerjük azokat a vegyületeket, amelyekből a porkeveréket összeállítottuk; szemben a vizsgálni kívánt aeroszol mintával. Így felmerülhet a kérdés, hogy valóban megfelelő volt-e a mátrix illesztése. Más módon kivitelezhető módszert írt le Foster [76], amelyben az aeroszolt ultrahangos porlasztóval hozta létre a vizsgálni kívánt fémek megfelelő vegyületeinek oldatából. Az aeroszolt 114 db mintavételi fej elhelyezésére alkalmas 'Sputnik' mintavevővel mintázta, így lehetőség volt több, elvileg teljesen megegyező összetételű minta gyűjtésére. A párhuzamosok közül néhányat feltárva és ICP-AES módszerrel elemezve jutott információhoz a többi minta elemi összetételéről, melyeket aztán az XRF kalibrációjához használt. Fosteréhez hasonló módszert mások is kidolgoztak, azzal az eltéréssel, hogy a többbelemes oldat beporlasztásához nem ultrahangos, hanem pneumatikus keresztáramú porlasztót alkalmaztak [77, 78]. Készíthetünk szűrőt XRF kalibrációhoz finom porokból is olyan módon, hogy ismert összetételű por alakú mintát egy üveg alá helyezzünk, az üveg kupakjához pedig belülről rögzítjük a feltétbe illesztett előkészítendő membránszűrőt. Az üvegből megfelelő eszköz segítségével kiszívjuk a levegőt, így abban vákuum keletkezik. Ezután a levegő többszöri hirtelen visszaengedésével „felkeverjük” az üveg alá helyezett port,

aminek egy része aztán a szűrőn rakódik le [79]. A meghatározandó elemek ismert összetételű oldatával impregnált és kiszáritott aktív szén por is alkalmas lehet kalibrációs célokra [80]. *Szilágyi* és munkatársa megfelelő hígítású többelemes oldat 500 µl-es részleteit cseppentették membránszűrőkre, majd azokat szobahőmérsékleten szárították [81]. Figyelemre méltó, hogy az irodalomban fellelhető módszerek közül több is alkalmazza az ICP-AES technikát az XRF módszer ellenőrzésre [81-83], akár referencia-módszerként is [75, 76, 84].

A különböző típusú hegesztési füstökkel kapcsolatos jártassági vizsgálatok tapasztalatai (pl. *Workplace Analysis Scheme for Proficiency, Health and Safety Laboratory, Sheffield, Egyesült Királyság*) azt mutatják, hogy a résztvevő laboratóriumokban alkalmazott feltárási eljárások nagyon különbözőek, s velük 60-100%-os visszanyerés érhető el a kiadott hegesztési minta típusától és az adott laboratóriumtól függően. A jártassági vizsgálatok azt is igazolták, hogy a feltárási nélküli XRF módszer általában jobb eredményeket szolgáltat. Mivel az XRF elemzés által kínált előnyöket a laboratóriumunkban végzett hegesztési füst vizsgálatok során is szerettük volna kihasználni, olyan módszert kívántunk kidolgozni, amivel nagyobb anyagi ráfordítás nélkül, a lehető legjobb mátrix-illesztéssel megvalósítható a füst-minták fémtartalmának XRF meghatározása. Felmerült annak a lehetősége, hogy a vizsgálandó hegesztési füst-minták közül néhányat a szűrőn lévő aeroszol tömege alapján kiválasztva kalibrációt készítsünk az XRF vizsgálathoz. A kalibrációs pontok analitikai jeleinek felvétele után a kiválasztott mintákat feltárva, és ICP-AES technikával megmérve, a kapott koncentráció-értékek beilleszthetők az XRF kalibrációba. Kísérleteink során a hegesztési füst-minták Fe, Mn, Cr és Ni tartalmát határoztuk meg a kétféle technikával, az XRF módszernél a felvázolt kalibrációt alkalmazva.

### *Anyag és módszer*

#### Mintavétel

A hegesztési füst mintákat két hegesztőüzemben gyűjtöttük, ahol korrózióálló acélokat (X2CrNi12, X6CrNiTi1810, X8CrNi1810) hegesztettek fogyóelektródás, semleges védőgáz as ívhegesztéssel (MIG). Statikusan elhelyezett kónikus inhalábilis mintavételi feltételekkel (CIS) (Casella, Bedford, UK) mintáztunk az EN 482 szabvány iránymutatásainak megfelelően. Vortex I.S. személyi mintavevő szivattyúkat (Casella, Bedford, UK) alkalmaztunk. A CIS

mintavevőknél megkövetelt  $3,5 \pm 0,1 \text{ dm}^3/\text{min}$  térfogatáramokat DryCal DC-1 típusú (BIOS I.C., Butler, USA) áramlásmérő segítségével állítottuk be. A mintavételi fejekbe 37 mm átmérőjű, 0,8  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű cellulóznitrát anyagú szűrőket tettünk. A mintavételek időtartama 5 és 45 perc között változott. A mintavevőket úgy helyeztük el, hogy azok távolsága a hegesztési füst keletkezésétől ne haladja meg az 1,5 métert.

#### Minta-előkészítés és analitikai meghatározás

A hegesztési füst minták XRF meghatározása előtti előkészítésként azokat egy speciális lakkal (Akrilan, Budalakk Kft., Pusttavám, Magyarország) vontuk be megakadályozandó, hogy a hegesztési füst részecskék a vákuumban a szűrőről lepereregjenek. Ugyan erre a célra 6  $\mu\text{m}$  vastagságú Mylar filmet (Chemplex Industries Inc., Palm City, USA) is kipróbáltunk. Az ICP-AES elemzés előtt a szűrőmintákat 14 db Teflon bombával ellátott mikrohullámú feltárási berendezésben (CEM, MARX, Matthews, USA) savelegyekkel elroncsoltuk. Kétfajta elegyet alkalmaztunk: 2,0  $\text{cm}^3$  cc. salétromsav (Fluka, Buchs, Svájc) és 0,5  $\text{cm}^3$  30%-os hidrogénperoxid (Fluka, Buchs, Svájc) elegyét, ill. 2,0  $\text{cm}^3$  cc. salétromsav, 1,0  $\text{cm}^3$  cc. folyosav (Merck, Darmstadt, Németország) és 1,0  $\text{cm}^3$  cc. sósav (Fluka, Buchs, Svájc) elegyét. A második feltárási eljárás során 0,2 g szilárd bórsavat (Merck, Darmstadt, Németország) is adagoltunk a roncsolás előtt a mintákhoz  $\text{BF}_4^-$  komplex képződésével megakadályozandó, hogy a folyosav megmarja a Pyrex üvegből készült ködkamrát [85]. A mintákat az első roncsolóelegy alkalmazása esetén 10  $\text{cm}^3$ -re, a másodiknál 50  $\text{cm}^3$ -re töltöttük fel nagytisztaságú ioncserélt vízzel (18,2 M $\Omega$  cm, Elga Purelab System). Belső standardként megfelelő mennyiségű Y-oldatot adagoltunk úgy, hogy az Y koncentrációja a mintákban 2,0  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  legyen.

Az XRF méréseket egy 3kW teljesítményű Rh-anódos röntgensóval ellátott Fisons ARL-8410 szekvenciális hullámhossz-diszperzív XRF spektrométerrel végeztük. A röntgensóvet 50kV és 50mA üzemi paraméterekkel működtettük. Minden elemnél annak  $K\alpha$  vonalán végeztük a mérést, a vonal két oldalán – interferenciamentes környezetben – meghatározott háttér intenzitások átlagával korrigálva a vonalintenzitást. A háttér csökkentésére 0,15°-ban beállított Soller kollimátort alkalmaztunk. Az XRF készülékben LiF200 analizátor kristály szolgál a röntgenfluoreszcens spektrum felbontására, míg a detektálást egy P10 argon-metán elegyet tartalmazó proporcionális számláló végzi. Az integrációs idő mind a vonal- mind a

háttérintenzitások mérése esetén 40 másodperc volt. A mátrix-hatás csökkentésére a Rh-anódos röntgenszórási Compton szórása szolgált belső standardként. A szűrő illetve a szűrőtartó anyagából származó karakterisztikus röntgensugárzás kiküszöbölése céljából a szűrők mögé vékony alumínium fóliát és 1 cm vastag polimetil-metakrilát (PMMA) lapokat helyeztünk.

A feltárások során nyert mintaadatokat Optima 3200 DV típusú (Perkin Elmer Inc.) ICP-AES készülékkel elemeztük a 3.3. táblázatban található készülék-beállításokkal.

### *Eredmények*

#### Az XRF spektrométer kalibrációja

Az első kísérlet során a hegesztési füst minták közül tömegük alapján választottunk ki néhányat kalibráló mintának. Ehhez meghatároztuk a szűrők tömegét a mintavétel előtt és után. A második kísérlet során kiderült, hogy nem szükséges a kalibrációhoz használt hegesztési füst minták tömegének pontos ismerete, a szűrő elszíneződésének mértéke is kiválóan megfelel erre a célra. Ennek illusztrálására szolgál az 3.1. ábra, melyen jól látszik, hogy a mintavételi idő növekedésével hogyan változik a szűrő színe a világosabbtól az egészen sötétbarnáig.



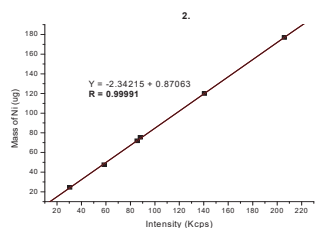
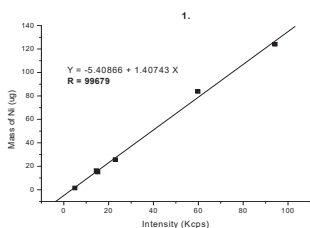
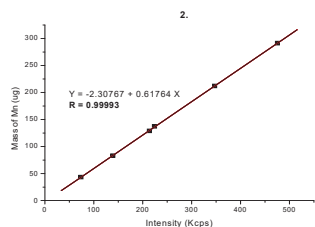
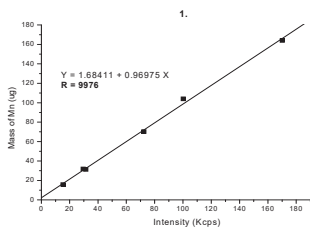
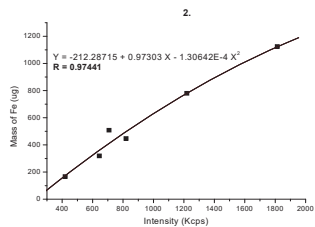
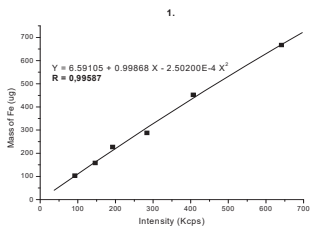
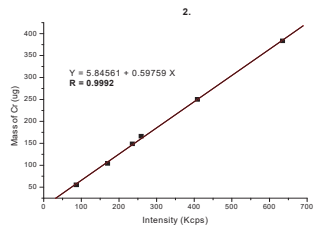
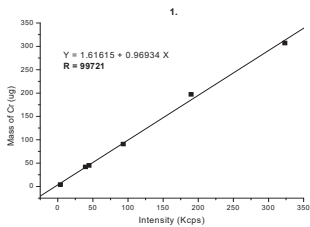
*3.1. ábra Az XRF mérőkészülék kalibrációjához kiválasztott hegesztési füst minták mélyülő színük (növekvő tömegük) szerint sorbarendezve*

A kalibrációs sorozatot a fentebb leírtak alapján az első kísérletben a növekvő mintatömegek, míg a második kísérletben a mélyülő színek alapján rendeztük sorba. Miután az XRF módszerrel meghatároztuk a Cr, Fe, Mn és Ni intenzitásait a kalibráló mintákban, feltártuk azokat és a nyert mintaadatokat ICP-AES mérési módszerrel elemeztük. Az ICP-AES készülék kalibrációját Cr-, Fe-, Mn-, Ni és Y-tartalmú (legutóbbi, mint belső standard elem) többelemes oldatokkal végeztük el. Ezeknek az oldatoknak a savkoncentrációját úgy állítottuk be, hogy megegyezzen a mintaoldatok savkoncentrációjával. A szűrőkön ICP-AES

módszerrel meghatározott fém-tömegeket ( $\mu\text{g}$ ) beillesztettük az XRF kalibrációkba. Ilyen módon jutottunk XRF kalibráló görbékhez. A görbék illesztésénél a legkisebb négyzetek módszerét alkalmaztunk; a Cr, Ni és Mn esetében lineáris a Fe esetén polinomiális, másodfokú illesztéssel. Az első kísérletben a kalibrációs pontok súlyozása a koncentrációk ( $\mu\text{g}/\text{szűrő}$ ) reciprokának négyzetével jobb illeszkedést eredményezett. A kalibrációs görbéket a 3.2. ábra tartalmazza.

#### A minta-előkészítési módszerek összehasonlítása

Az XRF módszernél kétfajta előkészítési módszert alkalmaztunk megakadályozandó, hogy a szűrőkön lévő hegesztési füst részecskék a vákuum hatására lepereregjenek: a minták lakkozását és Mylar filmmel való bevonását. Az első módszer hátránya nem az XRF, hanem az ICP-AES módszernél jelentkezik elsősorban, mivel a roncsolás után még visszamaradt lakk a mérés során előforduló mátrix-hatások növekedését eredményezheti. A második módszernél anyagvesztés következhet be, amit az okoz, hogy a hegesztési füst részecskék megtapadhatnak a filmen. Bár a Mylar film használatát követően az ICP-AES módszernél tapasztalt veszteség elhanyagolható (2-5%) volt, mégsem ajánlható hasonló mérésekhez, mivel a Fe XRF meghatározását zavarja. Alkalmazásakor a Fe esetén nem kaptunk megfelelő kalibrációs görbét. A feltárás során el nem roncsolódott lakk jelcsökkenést okozott az ICP-AES mérésnél, de ez részben a belső standard alkalmazásával, részben hígítással korrigálható volt.



3.2. ábra XRF kalibrációs görbék hegesztési füstök elemanalitikai vizsgálatához



### Kimutatási határok

Az ICP-AES mérési módszer kimutatási határainak meghatározáshoz 10 vak mintaoldatot készítettünk a fent leírt feltérési módszerek és füstmintát nem tartalmazó membránszűrők felhasználásával. Az egyes fémekre vonatkozó kimutatási határok megegyeznek a vak oldatokban mért koncentrációik szórásának háromszorosával. Az XRF módszer kimutatási határait hasonlóképpen 10 vak (nem exponált) szűrő elemzését követően számítottuk ki. A kimutatási határokat az 3.6. táblázat tartalmazza. A többféle kísérleti körülmény mellett meghatározott kimutatási határok közül minden esetben a legnagyobbat közlöm. Az XRF módszer kimutatási határai jóval nagyobbak az ICP-AES módszer kimutatási határainál, ugyanakkor megfelelőek a hegesztési füstökben nagyobb mennyiségben jelenlévő fémek meghatározásához.

Fém	Kimutatási határ (µg/szűrő)	
	ICP-AES	XRF
Cr	0,07	8
Fe	0,28	24
Mn	0,01	5
Ni	0,08	5

3.6. táblázat Az ICP-AES és XRF mérési módszerek kimutatási határai

### Az XRF és ICP-AES módszerek összehasonlítása

A létrehozott kalibrációs görbék felhasználásával a kalibráló mintákkal megegyező mintasorozatból származó többi mintán is elvégeztük a meghatározásokat. Mivel a kalibrációs görbék felvétele és ezen elemzések között több hét is eltelt, a röntgen sugárforrás intenzitásváltozásával is számolni kellett. Ennek a problémának a kiküszöbölésére kiválasztottunk egy-egy hegesztési füst mintát, s a mintában található fémek intenzitását mindkét alkalommal lemértük. Az intenzitásváltozás (ami megjegyzendő, hogy a magyarra nehezen lefordítható „*instrumental drift*”-nek csak egyik – bár legfőbb – okozója) korrekciójára a hegesztési füst minták kiválóan alkalmasak, hisz teljesítik a hasonló monitor mintákkal szemben elvárt legfontosabb követelményeket [86], melyek a hosszú távú stabilitás és az intenzitásmérés reprodukálhatósága. Az XRF meghatározások elvégzése után a mintákat a már ismertetett feltérési módszerekkel előkészítve ICP-AES módszerrel is mértük. Az XRF eredményeket összehasonlítottuk az ICP-AES eredményekkel. Az

összehasonlításokat tartalmazza a 3.8-3.11 táblázat, összefoglalójukat pedig a 3.7. táblázat. Az első és a második kísérlet során meghatározott koncentrációk között 3-4-szeres a különbség. Ugyanakkor ezek a különbségek nem voltak hatással a két módszer közötti relatív eltérésekre. Általában a relatív különbség 10% alatt maradt és a Student-féle t-próbákkal végzett statisztikai értékelés nem mutatott szignifikáns eltérést a két módszer között. A fémek közül a legnagyobb eltérések a vas esetében voltak tapasztalhatók. A második kísérletben a legnagyobb eltérés a legkisebb tömegű minták esetén jelentkezett.

1. kísérlet				
	Cr	Fe	Mn	Ni
Az abszolút különbségek átlaga (%)	6,2	6,7	4,2	4,8
Az abszolút különbségek átlagának szórása(%)	5,1	4,6	3,2	3,1
Az abszolút különbségek középértéke (medián) (%)	4,9	6,9	2,8	5,1

2. kísérlet				
	Cr	Fe	Mn	Ni
Az abszolút különbségek átlaga (%)	6,1	12,1	2,6	5,1
Az abszolút különbségek átlagának szórása(%)	4,6	17,5	3,4	4,1
Az abszolút különbségek középértéke (medián) (%)	4,6	4,5	2,0	4,4

*3.7. táblázat Összefoglaló az ICP-AES és XRF mérési módszerek összehasonlításáról fogóelektródás, semleges védőgázos ívhegesztés (MIG) során keletkező hegesztési füstök vizsgálatában*

### Értékelés

A kidolgozott mérési módszer megfelelően bizonyult hegesztési füstök fémtartalmának XRF spektrometriás meghatározásához figyelembe véve, hogy az XRF analitikai módszer mérési bizonytalansága jóval kisebb a mintavételből eredő bizonytalanságnál (ami kb. 30%) [73], és az ICP-AES módszerrel történt összehasonlításokat, melyek során nem mutatkozott 10%-nál nagyobb eltérés a két módszer között. A kidolgozott módszer legfőbb előnye, hogy – a kalibrációk felvételét követően – nincs szükség komolyabb minta-előkészítésre a minták lakkozásán kívül. Többek között idő, vegyszerek és argon takarítható meg. Annak ellenére, hogy az XRF spektrométer kalibrációjához ICP-AES alkalmazására is szükség van, ez megéri a befektetést, hisz a kalibrációk megfelelő korrekciókkal nagyon hosszú ideig használhatók, akár eltérő típusú hegesztési füstök vagy másfajta aeroszolk méréséhez is.

1. kísérlet				
	ICP (µg)	XRF (µg)	Különbség (µg)	Rel. különbség (%)
S 1	3,73	3,61	-0,12	-3,2
S 2	12,0	13,3	1,31	10,9
S 3	12,6	13,6	1,04	8,3
S 4	33,5	35,2	1,72	5,1
S 5	44,7	39,6	-5,1	-11,5
S 6	45,1	45,6	0,54	1,2
S 7	58,7	58,5	-0,11	-0,2
S 8	62,7	65,7	3,0	4,7
S 9	74,3	65,2	-9,1	-12,2
S 10	78,1	78,7	0,56	0,7
S 11	79,8	78,3	-1,57	-2,0
S 12	131,9	112,3	-19,6	-14,9

2. kísérlet				
	ICP (µg)	XRF (µg)	Különbség (µg)	Rel. különbség (%)
S 1	54,2	62,7	8,4	15,6
S 2	56,2	61,2	5,0	8,9
S 3	68,7	71,5	2,8	4,1
S 4	73,2	84,4	11,2	15,3
S 5	139,3	146,9	7,6	5,5
S 6	165,4	175,9	10,5	6,3
S 7	181,0	176,2	-4,9	-2,7
S 8	185,3	194,8	9,5	5,1
S 9	207,7	226,3	18,6	9,0
S 10	211,3	204,2	-7,1	-3,3
S 11	264,3	264,0	-0,30	-0,1
S 12	267,4	260,7	-6,7	-2,5
S 13	271,6	262,0	-9,5	-3,5
S 14	379,7	392,2	12,5	3,3

3.8. táblázat ICP-AES és XRF összehasonlítása **króm** MIG hegesztési füstből történő meghatározásában

1. kísérlet				
	ICP (µg)	XRF (µg)	Különbség (µg)	Rel. különbség (%)
S 1	53,7	59,2	5,5	10,2
S 2	57,5	64,7	7,3	12,7
S 3	86,8	85,4	-1,36	-1,6
S 4	133,5	145,1	11,6	8,7
S 5	182,7	180,8	-1,85	-1,0
S 6	198,8	199,9	1,14	0,6
S 7	212,3	219,5	7,2	3,4
S 8	221,2	202,3	-18,9	-8,5
S 9	266,8	255,9	-10,8	-4,1
S 10	356,9	338,3	-18,6	-5,2
S 11	404,1	353,7	-50,3	-12,5
S 12	438,8	386,1	-52,7	-12,0

2. kísérlet				
	ICP (µg)	XRF (µg)	Különbség (µg)	Rel. különbség (%)
S 1	163	86	-77	-47,4
S 2	165	74	-91	-55,1
S 3	207	228	20,1	9,7
S 4	221	172	-49	-22,0
S 5	418	410	-8,0	-1,9
S 6	464	484	19,1	4,1
S 7	541	512	-29	-5,3
S 8	553	579	25	4,6
S 9	614	648	34	5,5
S 10	628	606	-23	-3,6
S 11	764	782	18,7	2,5
S 12	785	781	-4,2	-0,5
S 13	804	787	-16,7	-2,1
S 14	1110	1159	49	4,4

3.9. táblázat ICP-AES és XRF összehasonlítása **vas** MIG hegesztési füstből történő meghatározásában

1. kísérlet				
	ICP (µg)	XRF (µg)	Különbség (µg)	Rel. különbség (%)
S 1	10,5	10,3	-0,17	-1,6
S 2	10,9	11,1	0,24	2,2
S 3	14,7	14,2	-0,48	-3,3
S 4	26,4	26,6	0,18	0,7
S 5	29,4	28,7	-0,70	-2,4
S 6	34,2	32,5	-1,68	-4,9
S 7	42,2	41,2	-1,00	-2,4
S 8	46,7	42,5	-4,1	-8,9
S 9	51,6	52,4	0,82	1,6
S 10	57,5	55,3	-2,2	-3,8
S 11	63,0	57,9	-5,0	-8,0
S 12	83,0	74,5	-8,6	-10,3

2. kísérlet				
	ICP (µg)	XRF (µg)	Különbség (µg)	Rel. különbség (%)
S 1	46,7	45,2	-1,46	-3,1
S 2	50,8	43,7	-7,1	-13,9
S 3	58,2	57,9	-0,31	-0,5
S 4	73,0	75,0	2,1	2,8
S 5	112,4	114,2	1,79	1,6
S 6	151,1	152,2	1,12	0,7
S 7	153,6	156,7	3,1	2,0
S 8	155,1	158,2	3,1	2,0
S 9	174,5	177,8	3,4	1,9
S 10	199,4	198,9	-0,48	-0,2
S 11	205,8	211,0	5,2	2,5
S 12	210,8	215,5	4,7	2,2
S 13	214,3	217,0	2,7	1,3
S 14	295,8	301,4	5,6	1,9

3.10. táblázat ICP-AES és XRF összehasonlítása **mangán** MIG hegesztési füstből történő meghatározásában

1. kísérlet				
	ICP (µg)	XRF (µg)	Különbség (µg)	Rel. különbség (%)
S 1	1,33	1,26	-0,07	-5,0
S 2	4,75	4,75	-0,003	-0,1
S 3	5,31	4,90	-0,41	-7,8
S 4	12,6	13,4	0,78	6,2
S 5	19,2	19,6	0,42	2,2
S 6	20,5	20,9	0,38	1,9
S 7	20,7	19,0	-1,69	-8,2
S 8	22,8	23,1	0,35	1,5
S 9	25,9	27,5	1,65	6,4
S 10	33,0	31,9	-1,08	-3,3
S 11	34,0	32,3	-1,78	-5,2
S 12	59,0	53,0	-5,9	-10,0

2. kísérlet				
	ICP (µg)	XRF (µg)	Különbség (µg)	Rel. különbség (%)
S 1	24,2	27,6	3,4	14,1
S 2	24,8	26,0	1,15	4,6
S 3	30,1	31,4	1,27	4,2
S 4	32,5	35,3	2,8	8,7
S 5	64,2	68,6	4,4	6,9
S 6	69,9	76,3	6,5	9,3
S 7	86,7	94,2	7,4	8,6
S 8	86,9	86,8	-0,10	-0,1
S 9	91,7	98,2	6,6	7,2
S 10	99,3	99,1	-0,21	-0,2
S 11	120,3	122,1	1,75	1,5
S 12	124,1	122,8	-1,33	-1,1
S 13	127,7	123,5	-4,1	-3,2
S 14	175,3	179,0	3,7	2,1

3.11. táblázat ICP-AES és XRF összehasonlítása **nikkel** MIG hegesztési füstből történő meghatározásában

### 3.3. Hegesztési füstök vizsgálatában alkalmazott egyéb módszerek

Az előző alfejezetben a hegesztési füstök vizsgálatában általánosan elterjedt módszereket mutattam be részletesebben, melyek ugyanakkor csak a teljes fémtartalom, esetenként a hegesztési füstökben előforduló fémek különböző frakcióinak (pl. oldható – oldhatatlan) mérésére alkalmasak. Az utóbbira a későbbiekben még számos példa következik. Ugyanakkor a hegesztési füstök és általában a finom eloszlású aeroszolok, leginkább azok ultrafinom (részecske méret  $< 100$  nm) frakciója fizikai-kémiai tulajdonságainak vizsgálata más technikák alkalmazását is megköveteli. Különösen, ha tekintetbe vesszük azt a megállapítást, amely szerint ezek a tulajdonságok – melyek közül a részecskeméret és annak eloszlása, a részecskék alakja, agglomerációjuk foka, felületük és annak tulajdonságai valamint kristályszerkezetük – döntően befolyásolják biológiai hatásait [87]. Az említett tulajdonságok vizsgálatára számos különböző analitikai technika áll rendelkezésre. Minni és kollégái [88] röntgen fotoelektron spektrometriás (XPS) módszert alkalmaztak a hegesztési füst részecskék felületének félkvantitatív vizsgálatára és a füstöket alkotó főbb fémek (vas, mangán, króm, nikkel) oxidációs állapotának meghatározására. Szekunder ion tömegspektrometriát (SIMS) használtak munkahelyi [89] és hegesztési füst nanorészecskék [90] mélységi profiljának felvételére. A hegesztési füst részecskék SIMS vizsgálata során felderítették a hegesztési füstök mag-héj (*core-shell*) szerkezetét, melyben a különböző fém-oxidok koncentrációja a felülettől a részecskék belseje felé haladva jelentősen változik. MMA hegesztési füstök esetében azt tapasztalták, hogy a részecskék felületén a kloridok és fluoridok jóval nagyobb mennyiségben halmozódnak fel, mint a részecskék belsejében. Saját kutatásaink során röntgendiffrakciós módszerrel azonosítottuk a vizsgált hegesztési füstök kristályos fázisait. MIG/MAG hegesztési füstben kristályos fázisként főként magnetit ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ) fordul elő, míg szerkezeti acélok MMA hegesztésnél alkálifém és alkáliföldfém fluoridok és jakobszit ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) is megjelennek a magnetit mellett. (3.12. táblázat)

Korrózióálló acél		Ötvözetlen szerkezeti acél	
MIG/MAG	MMA <sup>b</sup>	MIG/MAG	MMA
nagnetit, FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (100%) <sup>a</sup>	nátrium-fluorid, NaF; kálium-nátrium-króm-fluorid, K <sub>2</sub> NaCrF <sub>6</sub> ; kálium-nátrium-titán-fluorid, K <sub>2</sub> NaTiF <sub>6</sub> ; kálium-permanganát, K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	magnetit, FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (95%); Ferrit, α-Fe (3%)	kálium-kalcium-fluorid, KCaF <sub>3</sub> (50%); jakobszit, MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (20%); magnetit, FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (15%); fluorit, CaF <sub>2</sub> (8%)

<sup>a</sup>Félkvantitatív meghatározás eredménye, <sup>b</sup>Kvalitatív meghatározás

### 3.12. táblázat XRD módszerrel azonosított kristályos fázisok különböző hegesztési füstökben

A táblázatban közöltek megerősítik más kutatók korábbi röntgendiffrakciós eredményeit [23]. Az XRD módszer egyik hátránya, hogy a diffrakciós csúcsok elmosódhatnak bizonyos egyenkristály méret (5-10 nm) alatt, így a legkisebb nanorészecskék mérésénél a módszer nem ad megbízható eredményt. *Worobiec* és szerzőtársai [91] különböző méretű hegesztési füst részecskéket vizsgáltak egy átfogó tanulmányban, ahol energia-diszperzív röntgenfluoreszcens spektrometriát (EDXRF), mikro-Raman spektrometriát (MRS) és elektronsugaras mikroanalízist (EPMA) is alkalmaztak. Az eredményeik azt mutatták, hogy a részecskék összetétele, mérete és szerkezete összefüggenek, ami valószínűleg képződésük mechanizmusával magyarázható. *Jenkins* és kollégái [12] pásztázó elektronmikroszkópiát (SEM) alkalmaztak négyfokozatú impaktorról elválasztott különböző méretű hegesztési füst részecskék vizsgálatára. A transzmissziós elektronmikroszkópiát (TEM) tartják a legjobb módszernek nanorészecskék eloszlásának és alakjának meghatározásában [87], ehhez képest viszonylag kevés olyan tanulmány ismert, ahol hegesztési füst részecskék vizsgálatában alkalmazták [92-95].

A különböző részecskeszámlálók – pl. scanning mobility particle sizer (SMPS) – általánosan alkalmazott mérőeszközök különböző aeroszolok részecskeméret eloszlásának meghatározásában. Hegesztési füst tanulmányokban is használatosak [93-96]. Az SMPS készülék alkalmas a részecskeméret eloszlás időbeli követésére, míg a TEM képes az egyedi részecskék morfológiájának felderítésére, az elsődleges részecskék méretének meghatározására valamit az esetleges agglomeráció fokáról is tájékoztatást nyújt. Ugyanakkor felmerül a kérdés, hogy a kétfajta technikával nyert adatok összehasonlíthatóak-e. Hogyan magyarázhatóak az SMPS készülékkel mért adatok anélkül, hogy bármit is tudnánk



a részecskék agglomerációjáról? Tanulmányunk fő célja ezeknek a kérdéseknek a tisztázása volt. A következőkben bemutatandó kísérletek során SMPS készülékkel meghatároztuk a hegesztési füst részecskék méret szerinti eloszlását. Az elsődleges részecskék eloszlását TEM technikával határoztuk meg, mellyel a részecskék kémiai összetételét és morfológiáját is vizsgáltuk. A hegesztési füst részecskék részecskeméret szerinti tömegeloszlását tömegméréssel határoztuk meg egy 11-lépcsős kaszkád impaktorról történt mintavételt követően.

## **Anyag és módszer**

Három hegesztési technikát használtunk a tanulmány során: bevont elektródás kézi ívhegesztést (MMA); fogyóelektródás, semleges védőgáz ívhegesztést (MIG) és volfrám elektródás, semleges védőgáz ívhegesztést (TIG). Egy kísérletben az MMA és TIG hegesztést együttesen alkalmaztuk. Mindegyik hegesztési eljárással rozsdamentes acélokat hegesztettünk.

A hegesztési füst részecskék méret szerinti eloszlását SMPS készülékkel (Model 3034, TSI Inc., Shoreview, USA) vizsgáltuk a 10 és 487 nm közötti mérettartományban. A készülék a részecskéket elektromos térben választja el, majd optikai detektálással azonosítja azokat. A kisebb részecskék méretét ugyanakkor a detektálhatóság érdekében meg kell növelni. Erre szolgál a butil-alkohol gőz, mely a részecskék felületén kondenzál.

A TEM vizsgálatokhoz (Philips CM 20, Philips, Eindhoven, Hollandia) 3 mm átmérőjű nikkelből készült vékony lapokat (*TEM grid*) használtunk, melyeket 25 mm átmérőjű Millipore mintavételi feltétbe helyezett PVC szűrőkre ragasztottunk fel. Kicsi térfogatárammal (0,1-0,2 dm<sup>3</sup>/min) szívattuk át a szűrőkön a levegőt, ehhez SKC személyi mintavételi szivattyúkat használtunk (SKC Inc., Eighty-Four, USA). Minden füst típusból két mintát gyűjtöttünk, az egyiket 5 perces a másikat 10 perces mintavételi idővel.

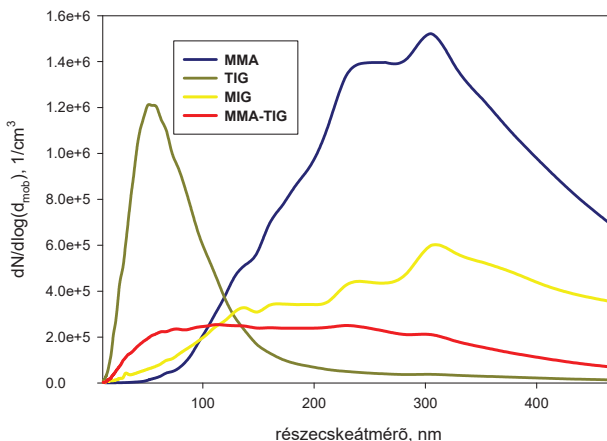
A hegesztési füst részecskék részecskeméret szerinti tömegeloszlásának vizsgálatához 11-lépcsős Berner kaszkád impaktorról (HAUKE GmbH. & Co. KG., Gmunden, Ausztria) gyűjtöttünk mintákat. Az alkalmazott térfogatáram 24,55 dm<sup>3</sup>/min volt. Az egyes lépcsők a következő részecske átmérőig (*cut-off diameter*) gyűjtik a részecskéket: 0,0180, 0,0355, 0,0700, 0,138, 0,272, 0,537, 1,06, 2,09, 4,11, 8,11 és 16 µm. Az impaktorba helyezett nylon

fóliák túltöltését elkerülendő a mintavétel megkezdése előtt direktkijelzésű személyi mintavevővel (Model AM510, TSI Inc., Shoreview, USA) ellenőriztük a hegesztési füst koncentrációját a hegesztőműhely légterében, s a mintázást csak azután kezdtük meg, miután a füst koncentrációja  $20 \text{ mg/m}^3$  alá csökkent. Erre elsősorban az MMA hegesztés során volt szükség.

## Eredmények és értékelésük

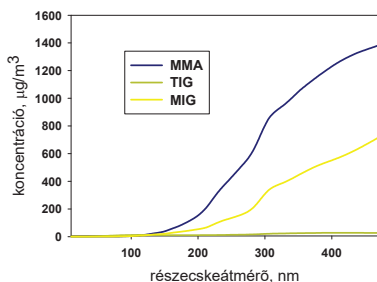
### Részecskeméret eloszlás

A vizsgált hegesztési füstök részecskéinek SMPS készülékkel mért jellemző méreteloszlásait mutatja be az 3.3. ábra. Jól látható, hogy a TIG hegesztés esetén a kisebb méretű részecskék (10-150 nm) dominálnak. Az MMA hegesztés során döntően nagyobb, 100 nm feletti méretű részecskék keletkeznek, a legtöbb részecske átmérője 200-400 nm között van. A MIG hegesztés során keletkező részecskék eloszlása a 100 nm feletti tartományban nagyjából egyenletes.

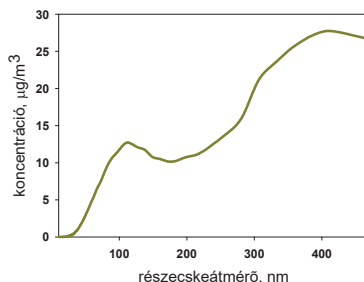


3.3. ábra A vizsgált hegesztési füstök részecskéinek jellemző méret szerinti eloszlásai (SMPS mérések alapján)

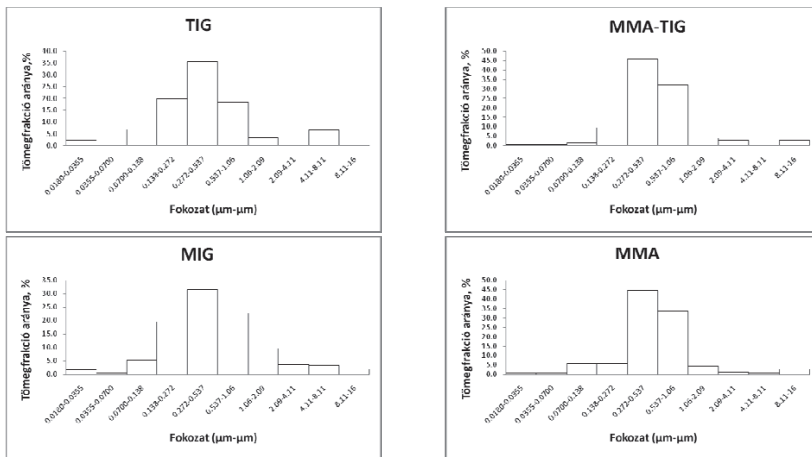
Az SMPS készülék lehetőséget nyújt arra is, hogy a részecskék méret szerinti tömegeloszlását ábrázoljuk. Ezt mutatja be a 3.4. ábra, amely alapján megállapítható, hogy a hegesztési füst fő tömegét a nagyobb méretű részecskék alkotják, még a TIG hegesztés esetében is (3.5. ábra). Ez az eredmény egybevág a vizuális megfigyeléssel (a legnagyobb füst az MMA hegesztésnél tapasztalható, ugyanakkor a TIG hegesztésnél a füstképződés szemmel alig érzékelhető), és a kaszkád impaktorral gyűjtött minták tömegmérési eredményeivel (3.6. ábra). Ez utóbbi alapján nem volt lényeges különbség a különböző hegesztési füstök részecskeméret szerinti tömegeloszlásában, a legnagyobb tömeget a 200-500 nm közötti méretű részecskék alkották.



3.4. ábra MMA, TIG és MIG hegesztési füst részecskék jellemző méret szerinti tömegeloszlásai (SMPS mérések alapján)



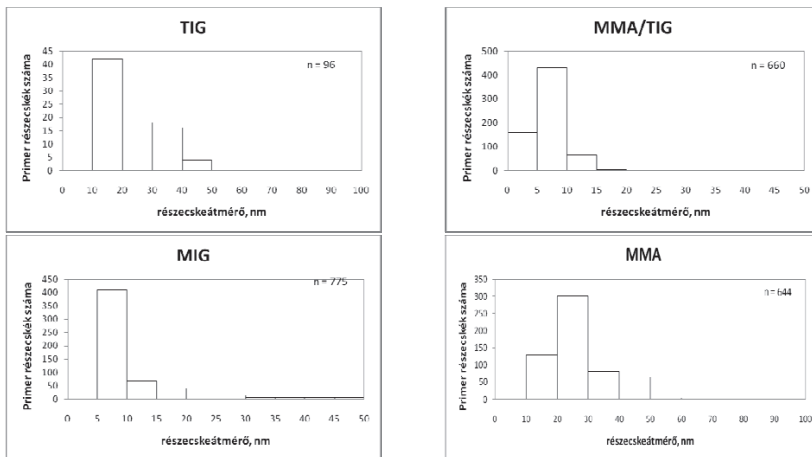
3.5. ábra TIG hegesztési füst részecskék jellemző méret szerinti tömegeloszlása (SMPS mérések alapján)



3.6. ábra A vizsgált hegesztési füstök részecskeméret szerinti tömegeloszlásai a kaszkád impaktorról történt mintavételt követő tömegmérés eredményei alapján

Ezek után a primer részecskék jellemző méretét meghatározó TEM vizsgálatok eltérő eredményekkel szolgáltak (3.7. ábra). Nem mutatkozott különbség a primer részecskék méret szerinti eloszlásában a különböző hegesztési füstök között, a jellemző részecskeméret 10-50 nm közötti tartományban volt, 50 nm feletti átmérőjű primer részecskét szinte egyáltalán nem találtunk. Már a részecskeméret eloszlásra kapott SMPS és TEM eredmények összevetése alapján nyilvánvaló a primer részecskék nagyfokú agglomerációja. Feltételezhető, hogy a SMPS készülék a primer részecskék összekapcsolódásából képződő agglomerátumokat<sup>5</sup>, mint nagyobb részecskéket érzékeli.

<sup>5</sup> Ebben a szöveggösszefüggésben az agglomerátum a primer részecskék olyan csoportját jelöli, amelyet a részecskék között képződő első- és másodlagos (van der Waals kötés, elektrostatikus kölcsönhatás) kötések tartanak össze [22].

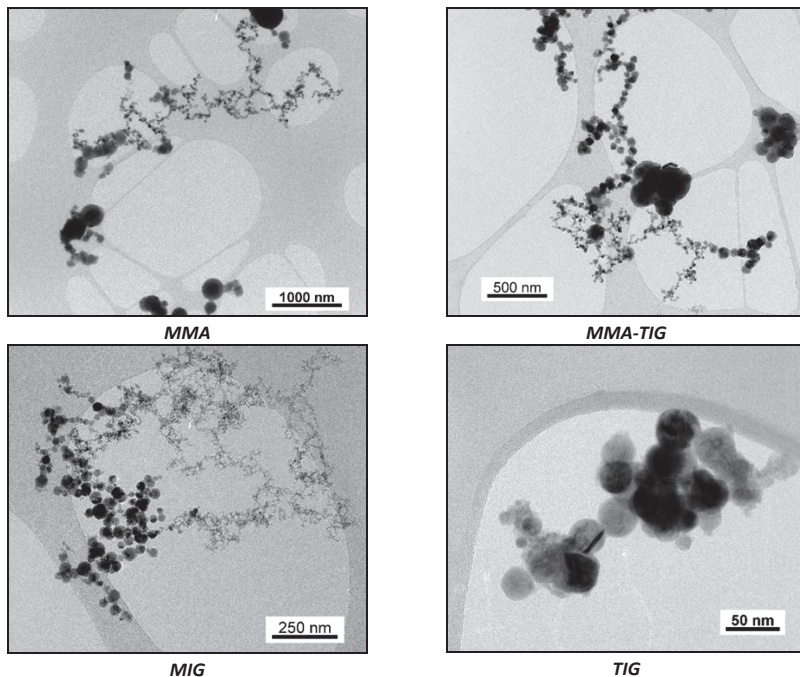


3.7. ábra A vizsgált hegesztési füstököt alkotó primer részecskék jellemző méreteloszlásai (TEM meghatározások alapján)

#### A hegesztési füst részecskék morfológiája és elemi összetétele

A TEM felvételeken (3.8. ábra) elsősorban láncszerű agglomerátumok láthatóak minden hegesztési füst típus esetében. Ugyanakkor nagyobb méretű (500 nm körüli átmérőjű), gömb alakú agglomerátumokat is felfedeztünk. A hegesztési füst részecskék elemi összetétele meglehetősen komplex. A fő elemek a vas, mangán, króm, szilícium és oxigén nagyban változó százalékos összetétellel. A fémes összetevők és az oxigén arányából arra lehet következtetni, hogy a részecskék túlnyomó részt fémoxidokból állnak. A felsorolt elemeken kívül, elsősorban az MMA és MMA-TIG hegesztések során gyűjtött mintákban megjelent a fluor, kén, nátrium és kálium is. Ezek a hegesztőpálca bevonatából származhatnak. Nyilvánvaló összefüggés mutatkozott a hegesztési füst részecskék mérete és összetétele között. A kisebb (100 nm alatti átmérőjű) részecskék elsősorban fémoxidokat tartalmaznak, ellentétben a nagyobb méretű részecskékkal, amelyekben a fémoxidok mellett az illékony elemek (K, F) nagyobb mennyiségben jelennek meg. A MIG hegesztés esetében nagyobb méretű (~200 nm) gömb alakú részecskéket is találtunk, amelyekben különösen nagy mennyiségű ólom volt jelen. Ezeknek a részecskéknak az alakja és összetétele arra utalhat,

hogy képződésük más mechanizmus szerint zajlik, mint a többi részecskéé. Megjegyzendő, hogy az ólom, mint szennyeződésként volt jelen a MIG hegesztés során.



3.8. ábra A vizsgált hegesztési füstökről készült jellemző TEM felvételek

#### *Az egyedi részecskék vizsgálatának legfontosabb tapasztalatai*

Az SMPS készülékkel és a transzmissziós elektronmikroszkópiával végzett vizsgálatok összehasonlítása rámutatott az SMPS mérések legnagyobb hátrányára: a részecskék közötti agglomeráció fokáról nem kapunk semmilyen információt. Bár a részecskeméret eloszlás az SMPS mérések során eltérőnek mutatkozott a különböző hegesztési füstök esetében, hasonló eltérést a primer részecskék eloszlásában nem tapasztaltunk. A TEM más területen is hasznosnak bizonyult. A technikával kiválóan vizsgálható a részecskék alakja, s fontos összefüggést sikerült felderíteni a részecskék mérete és elemi összetétele között.

## 4. A HEGESZTÉSI FÜSTÖKBEN ELŐFORDULÓ FÉMEK SPECIÁCIÓJA, OLDHATÓSÁGA ÉS BIOLÓGIAI HOZZÁFÉRHETŐSÉGE

### 4.1. A hegesztési füstökben leggyakrabban előforduló fémek speciációja

Az elemek kémiai formája befolyásolja azok biológiai hozzáférhetőségét (*bioaccessibility*) [97], így egyúttal felvételét, biológiai elérhetőségét (*bioavailability*) [98] toxikus hatását és egyes esetekben a szervezetből való kiürülését is. A hegesztési füstök vizsgálata toxikológiai szempontból nem nélkülözheti a bennük előforduló toxikus fémek módosulatainak meghatározását. Míg a hegesztési füstökben megjelenő Cr módosulatainak vizsgálatára már az 1980-as években megfelelő módszerek álltak rendelkezésre [99-102], addig a Mn és Ni speciációja kevésbé vizsgált területeknek számítanak. Az utóbbi években jelentek meg publikációk, melyek Mn és Ni speciációjával foglalkoznak városi [103, 104] és munkahelyi [105, 106] aeroszolakban, ugyanakkor tudásunk a Mn és Ni hegesztési füstökben előforduló módosulatairól meglehetősen hiányos.

#### 4.1.1. Mangán és nikkell módosulatainak vizsgálata hegesztési füstökben szekvenciális kioldási eljárások alkalmazásával

A fent ismertetett tények miatt kézenfekvő volt a Mn és Ni módosulatainak behatóbb vizsgálata a leggyakrabban alkalmazott acélhegesztési eljárások során felszabaduló hegesztési füstökben. A vizsgálatok során kétfajta szekvenciális kioldási eljárást használtunk a kétféle fém módosulatainak meghatározására. A Ni esetén az eljárást *Zatka* és munkatársai dolgozták ki 1992-ben [107], majd *Oller és Bates* fejlesztették tovább [104], míg a Mn esetén a *Tessier* és munkatársai által 1979-ben kifejlesztett módszert [108] *Thomassen* és munkatársai alkalmazták a későbbiekben kisebb módosításokkal [105].

#### *Anyag és módszer*

##### Mintavétel

A hegesztési füst mintákat egy olyan hegesztőüzemben gyűjtöttük, ahol korrózióálló acélt (X8CrNi1810) és ötvözetlen szerkezeti acélokat hegesztettek fogyóelektródás védőgázas ívhegesztések (MIG/MAG) és bevont elektródás kézi ívhegesztés (MMA) alkalmazásával. A védőgáz 97% argont és 3% oxigént tartalmazott a korrózióálló acél, míg 82% argont és 18%

széndioxidot a szerkezeti acél hegesztése esetében. Az MMA hegesztéseknél Arosta 304L jelű rutil/bázikus bevonatú elektródát használtak. A hegesztési füstök respirábilis frakcióját mintáztuk statikusan elhelyezett Higgins-Dewell féle ciklonos előleválasztóval ellátott mintavételi feltételekkel (SKC Inc., Eighth Four, PA, USA) úgy, hogy a mintavételi szivattyúk térfogatáramát  $2,2 \pm 0,1 \text{ dm}^3/\text{min}$  értékre állítottuk be. A mintavételi fejekbe  $0,8 \text{ }\mu\text{m}$  pórusátmérőjű,  $25 \text{ mm}$  átmérőjű Millipore kevert cellulózészter membránszűrőket helyeztünk. A mintavételek időtartama 15 és 45 perc között változott. A mintavevők távolsága a hegesztési füstök forrásától nem haladta meg az  $1 \text{ m}$ -t.

#### Szekvenciális kioldási eljárások és analitikai meghatározások

A Ni és Mn változatos kémiai formákban fordulhat elő különböző oxidációs állapotban és oldatossággal, így biológiai rendszerekben mutatott eltérő viselkedéssel. A vizsgált módosulatok kiválasztásában ugyanakkor kézenfekvő volt a korábban már kidolgozott eljárások követése. A Ni esetében háromféle (oldható, fémes és oxid állapotú/oldhatatlan) frakciót választottunk külön az 4.1. táblázatban ismertetett szekvenciális kioldási eljárással. Az oldhatatlan Ni-módosulatok feltárásához az első két kioldáson már keresztlügment szűrőket Teflon bombákba helyeztük és  $2,0 \text{ cm}^3$  cc. salétromsav (Fluka, Buchs, Svájc),  $1,0 \text{ cm}^3$  cc. folyosav (Merck, Darmstadt, Németország) és  $1,0 \text{ cm}^3$  cc. sósav (Fluka, Buchs, Svájc) elegyével zárt mikrohullámú berendezésben elroncsoltuk.  $0,2 \text{ g}$  szilárd bórsavat (Merck, Darmstadt, Németország) is adagoltunk a roncsolás előtt a mintákhoz  $\text{BF}_4^-$  komplex képződésével megakadályozandó, hogy a folyosav megmarja a Pyrex üvegből készült ködkamrát [85]. A Mn-módosulatok szekvenciális kioldása négy lépézből állt (4.1. táblázat). Az oldhatatlan mangánvegyületek feltárását a Ni esetében már leírtak szerint végeztük el. Megemlítendő, hogy az oldható fémvegyületek kioldási lépése során  $37^\circ\text{C}$ -os hőmérsékletet (emberi test hőmérséklete) alkalmaztunk, szemben a korábban kidolgozott eljárással [9], ahol  $20^\circ\text{C}$ -on végezték a kioldást; követve több fontos nemzetközi szabvány – pl. az ISO 15202:2002 – ajánlását az oldható fémvegyületek munkahelyi aeroszolokból történő meghatározásához. A szekvenciális kioldásokat  $50 \text{ cm}^3$  térfogatú Maxi-Spin polipropilén (PP) centrifugacsövekben végeztük, melyek  $25 \text{ cm}^3$ -es szűrőbetéteket tartalmaznak  $0,2 \text{ }\mu\text{m}$  pórusátmérőjű polivinilidén-fluorid (PVDF) membránszűrőkkel és üvegszálás szűrőtartó betétekkel ellátva (Alltech, Deerfield, IL, USA). Az oldatokat minden kioldási lépés után lecentrifugáltuk  $2500 \text{ fordulat/perc}$ -re ( $1272g$ ) beállított Eppendorf 5804 típusú centrifuga



(Eppendorf AG, Hamburg, Németország) alkalmazásával. A feltárásokat a korábban már ismertetett két-lépéses feltáró programmal MARSX típusú 14 Teflon bombával ellátott mikrohullámú feltáró berendezésben (CEM, Matthews, NC, USA) végeztük. A roncsolás után az oldatokhoz Y belső standardot adagoltunk 1,0 mg/dm<sup>3</sup> koncentrációban, majd 50 cm<sup>3</sup>-re töltöttük fel azokat nagytisztaságú laboratóriumi vízzel (18,2 MΩ cm, Elga Purelab System). A kioldások során nyert oldatokból Sc belső standard adagolását (50 µg/dm<sup>3</sup>) és 10-50-szeres hígítást (1% HNO<sub>3</sub>) követően Q-ICP-MS, míg a feltárt mintákból ICP-AES módszerrel végeztük el a Ni és Mn meghatározását. A készülékek típusát és beállításait az előző fejezet 3.2. és 3.3. táblázata tartalmazza.

Lépés	Komponens	Reagens	Körülmények	KH <sup>a</sup> µg/dm <sup>3</sup>	MH <sup>b</sup> µg/dm <sup>3</sup>
1	Oldható Ni	1,7% di-ammónium-hidrogén-citrát és 0,5% citromsav oldat (10 cm <sup>3</sup> )	60 min, 37 °C	0,3	0,9
2	Fémes Ni	50:1 metanol-bróm oldat (10 cm <sup>3</sup> )	3 h, 20 °C	2	5
3	Ni-oxid	2,0 cm <sup>3</sup> cc. HNO <sub>3</sub> – 1,0 cm <sup>3</sup> cc. HF – 1,0 cm <sup>3</sup> cc. HCl, 0,2 g bórsav	Teflon bombákkal ellátott zárt mikrohullámú roncsoló	8	27
1	Oldható Mn	0,01 M ammónium-acetát (10 cm <sup>3</sup> )	60 min, 37 °C	0,03	0,1
2	Mn <sup>0</sup> és Mn <sup>2+</sup>	25% ecetsav (15 cm <sup>3</sup> )	60 min, 75 °C	0,2	0,5
3	Mn <sup>3+</sup> és Mn <sup>4+</sup>	0,5% hidroxilammónium-klorid 25% ecetsavban (15 cm <sup>3</sup> )	90 min, 75 °C	0,2	0,5
4	oldhatatlan Mn	2,0 ml cc. HNO <sub>3</sub> – 1,0 ml cc. HF – 1,0 ml cc. HCl, 0,2 g bórsav	Teflon bombákkal ellátott zárt mikrohullámú roncsoló	2	6

<sup>a</sup>Kimutatási határ, <sup>b</sup>Meghatározási határ

4.1. táblázat A Ni és Mn hegesztési füstökben megtalálható módosulatainak meghatározásához alkalmazott szekvenciális kioldások lépései

### Eredmények és értékelésük

#### Az alkalmazott módszerek ellenőrzése

A kioldási lépések optimalizálásához 0,2–2 mg mennyiségben mértük be a következőkben felsorolt, tiszta, sztöchiometrikus összetételű Ni- és Mn-vegyületeket és azok különböző összetételű keverékeit: fém Mn (50 mesh, ~10 µm), MnO (60-170 mesh), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (325 mesh, ~3 µm), MnO<sub>2</sub> (60-230 mesh), fém Ni (~10 µm, 99+) és NiO (<10 µm). A fém Ni kivételével (Merck, Darmstadt, Németország) mindegyik vegyületet a Sigma-Aldrich-tól (Milwaukee, WI, USA) vásároltuk.

Az összes Mn-vegyületet 96–100%-ban nyertük vissza a szekvenciális kioldások során. Ugyanakkor a fém Mn 54–74%-a, míg a MnO 9–11%-a már az első lépés során feloldódott; valószínűleg az eredeti eljárásnál alkalmazottnál nagyobb hőmérséklet következtében. A harmadik lépésben a Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és a MnO<sub>2</sub> 95–100%-át nyertük vissza. A fémes Ni-re 86–89%, míg a NiO-ra 91–103% visszanyerések adódtak. Bár a fém Ni 3–7%-a nem került oldatba a második lépés során, a szekvenciális kioldási eljárás szelektivitását a Ni módosulatok meghatározásához megfelelően értékeltük. Részletesebb információk a szekvenciális kioldási eljárások szelektivitásáról és pontosságáról a 4.2. és 4.3. táblázatokban találhatók.

komponens	1. lépés oldható Ni	2. lépés fémes Ni	3. lépés Ni-oxid
Ni	<1	86 – 89	3 – 7
NiO	<1	<1	91 – 99
Ni + NiO	<1	83 – 87	98 – 103

4.2. táblázat A Ni-módosulatok meghatározására szolgáló szekvenciális kioldások jellemző %-os visszanyerései, n=5

Komponens	1. lépés oldható Mn	2. lépés Mn <sup>0</sup> , Mn <sup>2+</sup>	3. lépés Mn <sup>3+</sup> , Mn <sup>4+</sup>	4. lépés oldhatatlan Mn
Mn	54	44	<1	<1
MnO	9	87	<1	<1
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<1	<1	97	<1
MnO <sub>2</sub>	<1	<1	97	<1
Mn + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67 (Mn <sup>0</sup> )	32 (Mn <sup>0</sup> )	98 (Mn <sup>3+</sup> )	<1
MnO + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 (Mn <sup>2+</sup> )	86 (Mn <sup>2+</sup> )	99 (Mn <sup>3+</sup> )	<1
Mn + MnO <sub>2</sub>	74 (Mn <sup>0</sup> )	25 (Mn <sup>0</sup> )	100 (Mn <sup>4+</sup> )	<1
MnO + MnO <sub>2</sub>	10 (Mn <sup>2+</sup> )	86 (Mn <sup>2+</sup> )	100 (Mn <sup>4+</sup> )	<1
(Mn + MnO) + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41 (Mn <sup>0</sup> , Mn <sup>2+</sup> )	50 (Mn <sup>0</sup> , Mn <sup>2+</sup> )	99 (Mn <sup>3+</sup> )	<1
(Mn + MnO) + MnO <sub>2</sub>	40 (Mn <sup>0</sup> , Mn <sup>2+</sup> )	51 (Mn <sup>0</sup> , Mn <sup>2+</sup> )	98 (Mn <sup>4+</sup> )	<1
Mn + (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub> )	64 (Mn <sup>0</sup> )	32 (Mn <sup>0</sup> )	95 (Mn <sup>3+</sup> , Mn <sup>4+</sup> )	<1
MnO + (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub> )	11 (Mn <sup>2+</sup> )	89 (Mn <sup>2+</sup> )	99 (Mn <sup>3+</sup> , Mn <sup>4+</sup> )	<1
(Mn + MnO) + (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub> )	26 (Mn <sup>0</sup> , Mn <sup>2+</sup> )	69 (Mn <sup>0</sup> , Mn <sup>2+</sup> )	98 (Mn <sup>3+</sup> , Mn <sup>4+</sup> )	<1

4.3. táblázat A Mn-módosulatok meghatározására szolgáló szekvenciális kioldások jellemző %-os visszanyerései

Az egyes feltárási lépésekre meghatározott kimutatási és meghatározási határok a 4.1. táblázatban szerepelnek. A feltárási lépések ellenőrzéséhez kereskedelmi forgalomban kapható 37 mm-es cellulózszter membránszűrőket (Standard Reference Material A 2, Oslo,

Norvégia) tártunk fel és elemeztünk. A visszanyerések a Ni estén 96,3–99,4%, a Mn estén 96,1–99,8% között alakultak.

#### A különböző hegesztési füstökben található Ni- és Mn-módosulatok meghatározása

A hegesztés környezetében mérhető Ni és Mn koncentrációkat foglalja össze a 4.4. táblázat, melyeket az egyes komponensek összegeként számítottunk ki.

	Korrózióálló acél		Szerkezeti acél	
	MIG/MAG	MMA	MIG/MAG	MMA
"Teljes" Mn koncentráció				
N <sup>a</sup>	20	15	11	12
Átlag <sup>b</sup> (mg m <sup>-3</sup> )	1,1	3,0	2,7	7,5
SD <sup>c</sup> (mg m <sup>-3</sup> )	0,4	1,1	1,0	2,1
Min <sup>d</sup> (mg m <sup>-3</sup> )	0,3	1,2	1,5	2,9
Max <sup>e</sup> (mg m <sup>-3</sup> )	2,0	4,6	4,4	10,9
"Teljes" Ni koncentráció				
N	17	10	–	–
Átlag (mg m <sup>-3</sup> )	0,52	0,19	–	–
SD (mg m <sup>-3</sup> )	0,25	0,03	–	–
Min (mg m <sup>-3</sup> )	0,16	0,14	–	–
Max (mg m <sup>-3</sup> )	0,95	0,26	–	–

<sup>a</sup>Elemzett füstminták száma, <sup>b</sup>Számtani közép, <sup>c</sup>Átlag szórása

<sup>d</sup>Minimum koncentráció, <sup>e</sup>Maximum koncentráció

#### *4.4. táblázat Mn és Ni koncentrációk a munkahelyi légtérben különböző hegesztési technikák alkalmazása esetén*

A különböző hegesztési füstökben előforduló Ni- és Mn-specieszek százalékos arányait tartalmazza a 4.5. táblázat. Mivel a szekvenciális kioldási eljárás első lépésében jelentős mennyiségű fémes állapotú Mn és MnO oldódott fel az első két lépésben meghatározott komponenseket összegeztük. Az oldható Mn arányát mégis külön közöltem annak lehetséges biológiai fontossága miatt. *McNeilly* és munkatársai [48] patkánykísérletekben bizonyították, hogy a hegesztési füstökben található oldható átmenetifémek felelősek a hegesztési füst expozíció után jelentkező tüdőgyulladásért.

A speciációs tanulmány legszembetűnőbb eredménye az volt, hogy az MMA hegesztési füstökben kevesebb volt az oldhatatlan Ni- és Mn-vegyület, mint a MIG/MAG hegesztési

füstökben. A vizsgált hegesztési eljárások során keletkező füstökben a különböző fémspecieszek eloszlása nagyon változatosan alakult. Ugyanakkor kiemelhetően fontos eredmény, hogy a korrózióálló acél bevont elektródás hegesztése során felszabaduló füstben nagyobb arányban voltak oldható Ni- és Mn-komponensek, mint ugyanannak MIG/MAG hegesztési füstjében. Így a Ni nagyobb biológiai hozzáférhetőségét feltételezhetjük MMA technika használata esetén a MIG/MAG technikával összehasonlítva úgy is, hogy az előbbi hegesztési eljárás során kevesebb Ni szabadul fel (lásd. 4.4. táblázat).

	Korrózióálló acél				Szerkezeti acél			
	MIG/MAG		MMA		MIG/MAG		MMA	
	Átlag <sup>a</sup>	95% CI <sup>b</sup>	Átlag	95% CI	Átlag	95% CI	Átlag	95% CI
Mn-vegyületek	N <sup>c</sup> = 20		N = 15		N = 11		N = 12	
Az 1. lépésben feloldott Mn	10	9 – 10	31	30 – 33	16	15 – 17	9.3	9.0 – 9.7
Oldható Mn + Mn <sup>0</sup> és Mn <sup>2+</sup>	45	40 – 50	78	74 – 80	39	36 – 41	33	31 – 35
Mn <sup>3+</sup> és Mn <sup>4+</sup>	9	8 – 10	19	18 – 19	27	24 – 29	54	52 – 55
Oldhatatlan Mn	46	42 – 50	3.9	3.7 – 4.2	35	31 – 38	14	12 – 16
Ni-vegyületek	N = 17		N = 10		–		–	
Oldható Ni	15	14 – 16	44	40 – 49	–	–	–	–
Fémes Ni	6.0	5.7 – 6.3	23	21 – 24	–	–	–	–
Ni-oxid	79	78 – 80	33	30 – 36	–	–	–	–

<sup>a</sup>Számítási közép, <sup>b</sup>Az átlag 95%-os konfidencia intervalluma, <sup>c</sup>Meghatározások száma

#### 4.5. táblázat Ni- és Mn-módosulatok %-os aránya MIG/MAG és MMA hegesztési füstökben

Az alkalmazott oldószer típusa kísérletünk során is befolyásolta a fémvegyületek oldhatóságát. Az ammónium-citrát például nagyobb mennyiséget oldott a hegesztési füstökben jelenlévő fémvegyületekből, mint az ammónium-acetát oldat. Ez a tapasztalat felhívja a figyelmet az oldószer helyes megválasztására olyan módszerek alkalmazása esetén, ahol a cél hegesztési füstök vagy más munkahelyi aeroszolok biológiai hozzáférhetőségének/elérhetőségének vizsgálata. A későbbiekben tárgyalt kísérletek bemutatásánál az oldószer szerepére ennek megfelelően nagyobb hangsúly kerül majd.

#### A szekvenciális kioldások és más hegesztési füst vizsgálatok eredményeinek összevetése

A korábban már tárgyalt XRD vizsgálatok nem támasztják teljes mértékben alá a szekvenciális kioldásokkal kapott eredményeket több ok miatt sem. Az utóbbi vizsgálatok alapján a Ni és

Mn túlnyomó része oldhatatlan formában van jelen a MIG/MAG hegesztési füstökben. Az azonban nem valószínű, hogy a Ni tiszta NiO formájában nagyobb mennyiségben legyen jelen és az is valószínűtlen, hogy olyan oldhatatlan mangánvegyületek (FeMn, SiMn) forduljanak elő hegesztési füstökben, mint amilyeneket korábbi munkahelyi aeroszol vizsgálatokban [105] más kutatók már találtak. Ugyanakkor a Ni és Mn „oldhatatlansága” a MIG/MAG hegesztési füstökben részben magyarázható XRD mérésekkel, amik magnetitot azonosítottak fő kristályos komponensként ezekben a füstökben. A magnetit kristályrácsába a  $Mn^{2,3+}$  és  $Ni^{2+}$  ionok könnyen beépülhetnek, ez a rács pedig stabil, nehezen oldható. Az XRD eredmények alapján viszont nem egyértelműsíthető – bár nem is zárható ki – a beépülés. Bizonyítható lenne a rácsállandó megváltozásával, ez azonban nem feltétlenül következhetett be ebben az esetben, mivel a Mn beépülése növeli, a Ni beépülése csökkenti a rácsállandót [109]. Az MMA hegesztési füstök esetén főképp különböző fluoridokat azonosított az XRD vizsgálat. A fluor viszonylag nagy mennyiségben való jelenléte magyarázhatja a Ni és Mn viszonylag jó oldhatóságát az MMA hegesztési füstökben [28]. Az XRD vizsgálatok ugyanakkor sok más tekintetben nem erősítették meg a szekvenciális kioldásokkal nyert eredményeket.

Nemcsak az XRD mérések kérdőjelezik meg a szekvenciális kioldásokkal kapott eredmények megfelelőségét. A korábbiakban már említett, egyedi hegesztési füst részecskéken végzett XPS [88] és SIMS [90] elemzések során részben felderítették ezen részecskék komplex morfológiáját, melynek legfőbb jellemzője, hogy a részecskék egy magból és körülötte lévő héjból (*core-shell*) állnak tekintet nélkül arra, hogy milyen hegesztési technika során keletkeztek. Ez a morfológiai felépítés azonban egy olyan kioldási eljárást tenne szükségessé, melynek során először a héjat majd pedig a magot alkotó komponensek oldódnának fel.

### Következtetések

A bemutatott kutatómunka legfontosabb tanulsága, hogy a szekvenciális kioldási eljárások korlátait mindig figyelembe kell venni olyan komplex aeroszolk vizsgálataánál, mint amilyen a hegesztési füst is. A hegesztési füstökben jelenlévő fémek módosulatainak vizsgálata több nagyteljesítményű analitikai technika együttes alkalmazását kívánja meg. Ezekkel a módszerekkel a „3. A Hegesztési füstök kémiai analízise” fejezetben már részletesebben

foglalkoztam. Nem nélkülözhető az egyedi részecskék vizsgálata sem, melyre a TEM nyújtja az egyik legjobb lehetőséget.

A kísérletek rámutattak az oldhatóság vizsgálatának fontosságára, ezáltal mintegy ki is jelölték a következő kutatások fő irányát.

#### **4.1.2. Hegesztési füstökben megjelenő króm speciációja**

A hegesztési füstökben – hasonlóan más közegekhez – toxikológiai és egészségügyi szempontok alapján a Cr két legfontosabb oxidációs állapotú formáinak, a Cr(III)- és Cr(VI)-vegyületeknek a megkülönböztetése a fő cél. Mint a fejezet rövid bevezetőjében említettem, a hegesztési füstökben előforduló Cr módosulatainak vizsgálata már régi keletű. Napjainkban számos nemzetközi szabvány [110-113] áll rendelkezésre, melyek alapján a kívánt meghatározások – elsősorban a Cr(VI)-vegyületek külön mérése – rutinszerűen elvégezhetők. A legelterjedtebb módszerek között spektrofotometriás (SP), ionkromatográfiás (IC) és speciális minta-előkészítést követő atomspektrometriás – AAS és ICP-AES – meghatározásokat találhatunk.

A kutatómunka során mind a háromféle analitikai technikát alkalmaztuk a hegesztési füstökben megjelenő Cr-módosulatok meghatározásában. A fontosabb eredményeket a következőkben csak röviden ismertetem, részletes bemutatásukra más részekben kerül majd sor.

##### *Cr(VI) megoszlása MIG hegesztési füstök inhalábilis és respirábilis frakciói között*

A korrózióálló acél MIG hegesztése során felszabaduló hegesztési füstben megjelenő Cr(VI) eloszlása érdekes anomáliát mutat. A respirábilis frakcióban másfélszer annyi Cr(VI)-ot találtunk, mint az inhalábilis frakcióban. A Cr(VI) mennyisége ugyanakkor csak néhány százaléka volt a teljes króm mennyiségének mindkét frakcióban. A meghatározásokat a NIOSH 7600 szabványmódszer alapján végeztük; 0,5 N kénsavoldattal történő extrakciót követően spektrofotometriásan határoztuk meg a Cr(VI)-ot. Színképző reagensként difenilkarbazidot használtunk.

### *Cr(VI) meghatározása MMA hegesztési füstökből*

Korrózióálló acél MMA hegesztése során felszabaduló hegesztési füstben határoztuk meg az oldható krómot ICP-MS és IC módszerekkel. A kétféle technikával kapott eredményeket összehasonlítva megállapíthattuk, hogy az oldható krómnak gyakorlatilag a teljes mennyisége Cr(VI) formájában volt jelen. Ez a teljes krómmennyiségnek közel 90%-a volt.

## **4.2. A hegesztési füstökben leggyakrabban előforduló fémek oldhatósága**

A Ni és Mn speciációja kapcsán foglalkoztam a hegesztési füstökben előforduló fémmodosulatok vizsgálatának nehézségeivel. Felmerült az oldhatóság kérdése is. A hegesztési füstök oldható fémtartalmának biológiai rendszerekre gyakorolt hatását számos tanulmányban vizsgálták [48,114-116]. Bizonyítást nyert, hogy a hegesztési füstökben jelenlévő átmenetifémek oldható frakciója felelős a hegesztési füst expozíciót követően fellépő tüdőgyulladásért, így ennek a frakciónak a vizsgálata külön figyelmet érdemel. Az alábbiakban olyan kísérleteket mutatok be, melyekben az oldhatóság kérdése központi szerepet játszik.

### **4.2.1. Fémek megoszlása MIG hegesztési füstök inhalábilis és respirábilis frakciói között**

MIG hegesztési füstben megjelenő Fe, Mn, Cr és Ni oldható és teljes mennyiségének ill. Cr(VI)-nak a megoszlását vizsgáltuk a füst inhalábilis és respirábilis frakciói között.

#### *Anyag és módszer*

##### Mintavétel

Korrózióálló acél (X8CrNi1810) MIG hegesztése (védőgáz: 97% Ar – 3% O<sub>2</sub>) során felszabaduló füstöt mintáztunk egyidejűleg statikusan elhelyezett HD ciklonnal ellátott respirábilis, illetve IOM és CIS típusú inhalábilis mintavevőkkel. A mintavételek során alkalmazott térfogatáramokat az adott mintavevő típusának megfelelő értékre állítottuk be. (HD ciklon: 2,2 dm<sup>3</sup>/min, IOM: 2,0 dm<sup>3</sup>/min, CIS: 3,5 dm<sup>3</sup>/min) A Cr(VI) vizsgálat céljából végzett mintavétel során 5 µm pórusátmérőjű, 25 mm (HD ciklon, IOM) és 37 mm (CIS) átmérőjű PVC, a többi komponens mintázásához cellulóznitrát membránszűrőket használtunk. Cr(VI) munkahelyi aeroszoloiból történő meghatározása esetén PVC anyagú szűrő ajánlott, mivel a szerves széntartalmú (cellulózészter) szűrőn bekövetkezhet a Cr(VI)

redukciója [110-113]. A mintavevők távolsága a forrástól nem haladta meg az 1 m-t, a mintavételek időtartama 20 és 40 perc között változott.

#### Minta-előkészítés és analitikai meghatározás

A hegesztési füst oldható fémtartalmának meghatározását a mintavételt követő néhány napon belül elvégeztük, feltételezve, hogy idővel változás állhat be a fémek oldhatóságában. A kioldáshoz 0,01 M ammónium-acetát ( $\text{NH}_4\text{Ac}$ ) oldatot használtunk, melynek a kémhatását pH 7,0-re állítottuk be. 10 cm<sup>3</sup> térfogatú oldószerrel, 60 perces, 37 °C-on, laboratóriumi rázókészülékben végzett kioldást követően a mintákat 0,22 µm pórusátmérőjű kevert cellulózészter membránszűrőkön keresztül 50 cm<sup>3</sup> térfogatú PP csövekbe szűrtük le, majd 1%-os  $\text{HNO}_3$  oldattal térfogatukat 50 cm<sup>3</sup>-re egészítettük ki. A meghatározásokat Q-ICP-MS (Agilent 7500a) készülékkel végeztük el. Belső standardként 50 µg/dm<sup>3</sup> koncentrációban Sc-ot használtunk. A készülék-beállításokat az előző fejezet 3.2. táblázata tartalmazza.

A hegesztési füstök teljes fémtartalmát a szűrőminták 2,0 cm<sup>3</sup> cc.  $\text{HNO}_3$ , 1,0 cm<sup>3</sup> cc. HF és 0,2 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  keverékével zárt mikrohullámú feltáró berendezésben végzett roncsolását követően ICP-AES (Optima 3200DV, Perkin Elmer Inc.) módszerrel határoztuk meg. Az oldattérfogatokat nagytisztaságú laboratóriumi vízzel a meghatározások előtt 10 cm<sup>3</sup>-re állítottuk be, belső standardként 2,0 µg/cm<sup>3</sup> koncentrációban Y-ot használtunk. A készülék-beállításokat az előző fejezet 3.3. táblázata tartalmazza.

A Cr(VI) meghatározásokat a NIOSH 7600 szabványmódszer alapján végeztük el. 10 cm<sup>3</sup> 0,5 N kénsavoldattal extraháltuk a minták Cr(VI)-tartalmát, majd az oldatokat 0,22 µm pórusátmérőjű kevert cellulózészter membránszűrőkön keresztül PP csövekbe szűrtük. 0,5 cm<sup>3</sup> difenilkarbazid oldat adagolása után 0,5 N kénsavval 25 cm<sup>3</sup> végtérfogatra töltöttük fel a mintákat, majd ultraibolya (UV) és látható fény tartományában egyaránt működő spektrofotométerrel (Specord 2000, Analytic-Jena) 540 nm-es hullámhossznál 5 cm-es küvettákban mértük a minták abszorbiációját.

#### *Eredmények és értékelésük*

A feltárások és az ICP-AES módszer ellenőrzéséhez kereskedelmi forgalomban kapható 37 mm-es cellulózészter membránszűrőket (Standard Reference Material A 2, Oslo, Norvégia) tártunk fel és elemeztünk. Visszanyerések: Fe – 99,1%, Mn – 96,4 %, Cr – 96,4%, Ni – 98,3%.



Mind az ICP-AES módszert, mind a Cr(VI)-módszert körvizsgálatokkal rendszeresen ellenőriztük. Ezek eredményei minden esetben alátámasztották a módszerek megfelelőségét.

#### A vizsgált fémek megoszlása a hegesztési füst respirábilis és inhalábilis frakciói között

A szűrőkön lévő különböző fémkomponensek tömegét az ICP-MS, ICP-AES és spektrofotometriás mérések koncentrációadataiból számítottuk ki. Az oldható Fe estén kapott értékek mindegyike alatta maradt az ICP-MS módszer meghatározási határának ( $20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), így ezeket nem vehettük számításba. A tömegértékeket elosztva a szűrőkön átszívott levegő térfogatokkal jutottunk az egyes komponenseknek a munkahelyi levegő respirábilis illetve inhalábilis frakciójában mérhető koncentrációihoz (4.6. táblázat).

Koncentráció tartományok ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )				
Oldható fémkomponensek	Cr	Mn	Ni	Fe
Inhalábilis ( $N^a = 20$ )	0,005 – 0,026	0,011 – 0,078	0,003 – 0,021	*
Respirábilis ( $N = 20$ )	0,004 – 0,018	0,011 – 0,075	0,003 – 0,019	
Fémek teljes mennyisége	Cr	Mn	Ni	Fe
Inhalábilis ( $N = 24$ )	0,70 – 2,06	0,56 – 2,12	0,30 – 1,32	3,08 – 8,44
Respirábilis ( $N = 24$ )	0,38 – 1,62	0,40 – 2,08	0,16 – 0,61	1,61 – 4,33
Cr(VI)	Cr(VI)			
Inhalábilis ( $N = 18$ )	0,009 – 0,090			
Respirábilis ( $N = 18$ )	0,015 – 0,112			

<sup>a</sup>Elemzett füstminták száma

\* Az összes oldatban mért koncentráció  $< 20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (ICP-MS módszer meghatározási határa)

4.6. táblázat MIG hegesztési füstben jelenlévő fémek, azok oldható komponensei és Cr(VI) koncentrációi a vizsgált munkahely levegőjében

A 4.7. táblázatban összegzett eredmények azt mutatják, hogy a vizsgált hegesztési füstben jelenlévő fémek túlnyomó részt a respirábilis frakcióban halmozódtak fel. Ez megerősíti a korábbi kutatások során tapasztaltakat. A respirábilis frakcióban mérhető Cr(VI) koncentrációja ugyanakkor 1,6-szor nagyobb volt az inhalábilis Cr(VI) koncentrációjánál. Ez az

eredmény nem volt előre várható figyelembe véve, hogy a respirábilis frakció része az inhalábilis frakciónak. Erre a jelenségre a különböző átmérőjű részecskék részben eltérő kémiai viselkedése jelenthet magyarázatot, ha feltételezzük, hogy a ciklon által leválasztott (tehát a respirábilis frakcióba nem került) nagyobb méretű részecskék dominálnak az inhalábilis frakció kémiai tulajdonságainak meghatározásában. A respirábilis részecskék a durvább részecskék nélkül más tulajdonságokat (pl. eltérő oldhatóság) mutathatnak. A különböző eloszlásokat összehasonlítva látható, hogy az oldható Mn megoszlása nagyon hasonló a teljes Mn eloszlásához, míg a Ni és Cr eloszlásaiban jelentkeztek kisebb eltérések.

Respirábilis / inhalábilis arány (%)				
Oldható fémkomponensek	Cr	Mn	Ni	Fe
Átlag <sup>a</sup> (N <sup>b</sup> = 20)	60,1	96,7	89,7	
SD <sup>c</sup>	17,3	12,0	14,0	*
RSD <sup>d</sup> (%)	28,7	12,4	15,6	
Medián	54,6	96,8	94,1	
Fémek teljes mennyisége	Cr	Mn	Ni	Fe
Átlag (N = 24)	77,3	94,0	66,6	64,4
SD	10,9	15,6	11,8	10,9
RSD (%)	14,1	16,6	17,7	16,9
Medián	79,9	95,6	70,8	66,5
Cr(VI)	Cr(VI)			
Átlag (N = 18)	162,3			
SD	57,8			
RSD (%)	35,6			
Medián	154,8			

<sup>a</sup>Számítási közép, <sup>b</sup>Elemzett füstminták száma, <sup>c</sup>Átlag szórása, <sup>d</sup>Relatív szórás

\* Az összes oldatban mért koncentráció < 20 µg/dm<sup>3</sup> (ICP-MS módszer meghatározási határa)

4.7. táblázat MIG hegesztési füstben jelenlévő fémek, azok oldható komponensei és a Cr(VI)-vegyületek megoszlása a füst respirábilis és inhalábilis frakciói között

#### Vízoldható fém- és Cr(VI)-vegyületek aránya a fémek teljes mennyiségéhez viszonyítva

Az exponált cellulózészter és PVC szűrők közül néhányat félbevágva, azok egyik feléből a fémek teljes mennyiségét, másik feléből a vízoldható fémvegyületeket illetve a Cr(VI)-vegyületeket határoztuk meg. Mind a vízoldható, mind a Cr(VI)-vegyületek mennyisége elhanyagolható a fémek teljes mennyiségéhez viszonyítva (4.8. táblázat). Mivel a biológiai hatások tekintetében mégis az előbbieket a dominánsnak [48,114], meghatározásuk kiemelt figyelmet érdemel. A hegesztési füst eloszlása a szűrőkön sem egyenletes. Ez magyarázza az eredmények viszonylag nagy szórását. Ennek ellenére ezek a mérések is megerősítették a korábbiakat, melyek szerint a respirábilis frakcióban mérhető Cr(VI) mennyisége nagyobb (itt 1,5-szöröse) az inhalábilis frakcióban mérhető Cr(VI) mennyiségnek.

	Oldható Cr / teljes Cr %	Oldható Mn / teljes Mn %	Oldható Ni / teljes Ni %	Cr(VI) / teljes Cr %
Inhalábilis frakció				
Átlag <sup>a</sup> (N <sup>b</sup> = 12)	2,57	2,64	1,30	3,96
SD <sup>c</sup>	0,98	0,57	0,50	1,26
Respirábilis				
Átlag (N = 12)	2,05	2,92	1,41	5,92
SD	0,19	0,40	0,29	1,38

<sup>a</sup>Számítási közép, <sup>b</sup>Elemzett füstminták száma, <sup>c</sup>Átlag szórása

4.8. táblázat MIG hegesztési füst respirábilis és inhalábilis frakciójában jelenlévő oldható fém- és Cr(VI)-vegyületek aránya az egyes frakciókban lévő teljes fémtartalmakhoz viszonyítva

#### **4.2.2. MMA hegesztési füstben leggyakrabban előforduló fémek oldhatóságának vizsgálata különböző oldószerekben**

Annak a leírása, hogyan határozzuk meg az oldható fémvegyületeket, a hegesztési füstök esetében sem egységes, hasonlóan a többi munkahelyi aeroszol és a környezeti aeroszokok esetén tapasztalhatókhöz. Számos munkahelyi levegő vizsgálatával foglalkozó szabvány tesz ajánlást a munkahelyi aeroszokok oldható fémfrakciójának meghatározására. Elsősorban az oldás körülményeinek – úgy mint oldószer típusa; oldás hőmérséklete és időtartama; keverés, rázás, ultrahang alkalmazása, vagy mellőzése – van döntő hatása a kioldott fémvegyületek mennyiségére, míg azt analitikai módszer megválasztása sokkal kisebb

jelentőségű. A munkahelyi aeroszolk vizsgálataiban az egyik legelterjedtebben alkalmazott szabvány, az ISO 15202 [73] a fémek kioldására  $5\text{ cm}^5$  nagytisztaságú ioncserélt vízzel 60 percig tartó,  $37 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ -ra beállított vízfürdőben, rázás mellett végzett extrakciót ír elő. Nem javasolja ultrahangos fürdő alkalmazását. Az oldható Ni-vegyületek meghatározásához – az MDHS 42/2 szabványra [117] hivatkozva – az ammónium-citrát oldatot részesíti előnyben a vízzel szemben, figyelembe véve annak pufferoló és kelátképző képességét. Az oldat minimálisra csökkenti az oldódás közben a kémhatásváltozást, megakadályozva a nagyobb vegyértékállapotú ionok hidrolízisét. Ugyanakkor azt feltételezi, hogy a nikkelionok kötődése a citrát komplexekben meglehetősen gyenge, ezáltal az „oldhatatlan” Ni-komponensek oldhatóságára nincs hatással. Ezeknek a szabványoknak az előírásait és ajánlásait napjainkig alkalmazzák hegesztési füst vizsgálatokban [118]. Eltérésekre is van példa. *Thomassen* és munkatársai [105] Mn speciációját vizsgálták szekvenciális kioldási eljárással mangánelőállítás és finomítás közben keletkező munkahelyi aeroszolkban. Első lépésként az oldható mangánvegyületek kioldására talajok és üledékek vizsgálatában gyakran alkalmazott  $0,01\text{ M NH}_4\text{Ac}$  oldatot használták. Választásukat azzal indokolták, hogy a semleges  $0,01\text{ M NH}_4\text{Ac}$  oldat ( $\text{pH} = 7,0$ ) koncentrációja elfogadható moláris ammóniumion felesleget biztosít a kioldott elemek koncentrációjához képest.

A következőkben bemutatott kísérletek célja a hegesztési füstökben nagyobb mennyiségben megjelenő fémek oldhatóságát befolyásoló tényezők jobb megismerésén túl az volt, hogy előkészítsen egy későbbi tanulmányt, melyben már a biológiai elérhetőség (*bioaccessibility*) vizsgálata a fő cél. Ez utóbbinál ugyanis az oldhatóság szerepe kulcsfontosságú [119].

#### *Anyag és módszer*

##### Mintavétel

A hegesztési füst mintákat korrózióálló acél (X8CrNi1810) bevont elektródás kézi ívhegesztése (MMA) során gyűjtöttük. Hegesztőanyagként Arosta 304L jelű rutil/bázikus bevonatú elektródát használtak, mely csak minimális mennyiségű szenet ( $0,01\%$ ) tartalmaz. Acélmagjának Cr, Mn, Ni és Si tartalma rendre  $20,0$ ,  $10,0$ ,  $1,8$  és  $0,8\%$ . Az összetétel azért fontos, mert a keletkező hegesztési füst elsősorban a hozaganyagból származik [12]. A bevonat anyagáról ugyanakkor nem rendelkezünk információval, mivel a gyártó nem

szolgált ilyen jellegű felvilágosítással. Röntgendiffrakciós elemzéssel azonban már egy korábbi vizsgálat során sikerült felfedni minőségi összetételét, mely a következő: mikroklin ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), fluorit ( $\text{CaF}_2$ ), rutil ( $\text{TiO}_2$ ), kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ), kvarc ( $\text{SiO}_2$ ) és eszkolait ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). A fluorit a fémek oldhatóságban fontos lehet. Korábbi kutatások során ugyanis azt találták, hogy nagyobb mennyiségű fluor jelenléte a hegesztési füstben elősegíti bizonyos fémek oldódását [28]. A hegesztési füstök respirábilis frakcióját mintáztuk statikusan elhelyezett Higgins-Dewell féle ciklonos előleválasztóval ellátott mintavételi feltételekkel (SKC Inc., Eighth Four, PA, USA) úgy, hogy a mintavételi szivattyúk (Vortex I.S., Casella, Bedford, UK) térfogatáramát  $2,2 \pm 0,1 \text{ dm}^3/\text{min}$  értékre állítottuk be. A mintavételi fejekbe  $1,2 \mu\text{m}$  pórusátmérőjű, 25 mm átmérőjű Millipore kevert cellulózészter membránszűrőket helyeztünk. Annál a kísérletnél, ahol az oldható Cr(VI) tartalom meghatározása volt a cél,  $5,0 \mu\text{m}$  pórusátmérőjű, 25 mm-es PVC szűrőket alkalmaztunk. A mintavételek időtartama 15 és 30 perc között változott. A mintavevők távolsága a hegesztési füstök forrásától nem haladta meg az 1 m-t.

#### Minta-előkészítések és analitikai meghatározások

Négyfajta kioldási módszert vizsgáltunk háromfajta oldószer (ammónium-citrát oldat, 0,01 M  $\text{NH}_4\text{Ac}$  oldat, nagy tisztaságú ioncserélt víz) felhasználásával. Ellenőriztük a mintavételtől eltelt idő múlásával az oldhatóságban fellépő változásokat is. Minden kioldási eljárás során azonos mennyiségű oldószert ( $10 \text{ cm}^3$ ), azonos kioldási időt (90 min) és hőmérsékletet ( $37 \pm 2$ ) használtunk. A két vízzel történő kioldásnál a módszerek között csak annyi különbség volt, hogy az egyiknél fél órás ultrahangos (UH) besugárzást is alkalmaztunk. A kioldási módszerek részletei a 4.9. táblázatban találhatók meg.

Módszer	Oldószer	Körülmények
A	1,7% di-ammónium-hidrogén-citrát és 0,5% citromsav oldat	* $10 \text{ cm}^3$ , $37^\circ\text{C}$ , 90 min
B	0,1 M ammónium-acetát oldat	$10 \text{ cm}^3$ , $37^\circ\text{C}$ , 90 min
C	Nagy tisztaságú ioncserélt víz	$10 \text{ cm}^3$ , $37^\circ\text{C}$ , 90 min
D	Nagy tisztaságú ioncserélt víz	$10 \text{ cm}^3$ , $37^\circ\text{C}$ , 30 min ultrahangos– 60 min vízfürdőben

\*oldószertérfogat

4.9. táblázat Kioldási módszerek oldható fémtartalom MMA hegesztési füstökből történő meghatározásához

A kioldásokat  $50\text{ cm}^3$  térfogatú Maxi-Spin polipropilén (PP) centrifugacsövekben végeztük, melyek  $25\text{ cm}^3$ -es szűrőbetéteket tartalmaznak  $0,2\text{ }\mu\text{m}$  pórusátmérőjű polivinilidén-fluorid (PVDF) membránszűrőkkel és üvegszálás szűrőtartó betétekkel ellátva (Alltech, Deerfield, IL, USA). Az oldatokat a kioldás után lecentrifugáltuk 2500 fordulat/perc-re (1272g) beállított Eppendorf 5804 típusú centrifuga (Eppendorf AG, Hamburg, Németország) alkalmazásával. Az oldhatatlan fémvegyületek feltárásához a kioldáson keresztülment szűrőket Teflon bombákba helyeztük és  $2,0\text{ cm}^3$  cc. salétromsav  $\text{HNO}_3$  (Fluka, Buchs, Svájc),  $1,0\text{ cm}^3$  cc. HF (Merck, Darmstadt, Németország) és  $1,0\text{ cm}^3$  cc. HCl (Fluka, Buchs, Svájc) elegyével zárt MARSX típusú 14 bombával ellátott mikrohullámú berendezésben két-lépéses nyomáskontrollált feltáró programmal („felfűtés” max. 11 bar nyomásig 600W teljesítményen 25 perc alatt, tartás 600W teljesítménnyel 5 percig) elroncsoltuk.  $0,2\text{ g}$  szilárd bórsavat ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) (Merck, Darmstadt, Németország) is adagoltunk a roncsolás előtt a mintákhoz [85]. A feltárás után az oldatokhoz Y belső standardot adagoltunk  $1,0\text{ mg/dm}^3$  koncentrációban, majd  $50\text{ cm}^3$ -re töltöttük fel azokat nagy tisztaságú ioncserélt vízzel ( $18,2\text{ M}\Omega\text{ cm}$ , Elga Purelab System). A kioldások során nyert oldatokból Sc belső standard adagolását ( $50\text{ }\mu\text{g/dm}^3$ ) és 10-50-szeres hígítást (1%  $\text{HNO}_3$ ) követően Q-ICP-MS, míg a feltárt mintákból ICP-AES módszerrel végeztük el a Fe, Cr, Mn és Ni meghatározását. A készülékek típusát és beállításait az előző fejezet 3.2. és 3.3. táblázatai tartalmazzák. Az oldható Cr(VI)-ot nagy tisztaságú (nt.) ioncserélt vízzel történt kioldást és 1-5-szörös hígítást követően ionkromatográfiás módszerrel határoztuk meg. (Gradiens elúció 5 – 40 mM kálium-hidroxid (KOH) oldattal, injektált mennyiség:  $100\text{ }\mu\text{l}$ , analitikai oszlop: Dionex IonPac AS11-HC  $4\times 250\text{ mm}$ , szupresszor: Dionex ASRS ULTRA II ( $4\text{ mm}$ ))

#### *Eredmények és értékelésük*

A vizsgálatok során kapott eredményeket a 4.10. táblázatban foglaltuk össze.

Fém	Kioldási módszer	1. mintavétel (kevert cellulózészter szűrő)				2. mintavétel (PVC szűrő)
		1 óra után	1 nap után	4 nap után	1 hét után	1 nap után
		N <sup>a</sup> = 6	N = 10	N = 5	N = 5	N = 12
Cr	A (citrát)	–	88,6 ± 1,9	–	–	–
	B (NH <sub>4</sub> Ac)	83,4 ± 2,2	84,8 ± 1,7	82,6 ± 1,2	83,3 ± 1,4	–
	C (nt. víz)	–	88,7 ± 2,0	–	–	89,0 ± 1,3
	D (nt. víz + UH)	–	86,1 ± 1,8	–	–	–
Cr(VI)	C (nt. víz)	–	86,2 ± 2,1	–	–	83,3 ± 1,8
Mn	A (citrát)	–	72,0 ± 3,5	–	–	–
	B (NH <sub>4</sub> Ac)	23,1 ± 2,2	25,4 ± 2,4	22,8 ± 1,4	23,3 ± 1,5	–
	C (nt. víz)	–	42,1 ± 2,9	–	–	–
	D (nt. víz + UH)	–	39,7 ± 1,9	–	–	–
Ni	A (citrát)	–	41,6 ± 7,6	–	–	–
	B (NH <sub>4</sub> Ac)	14,4 ± 3,6	16,4 ± 4,9	15,0 ± 4,2	14,4 ± 3,2	–
	C (nt. víz)	–	31,2 ± 5,6	–	–	–
	D (nt. víz + UH)	–	23,0 ± 4,7	–	–	–
Fe	A (citrát)	–	40,0 ± 6,7	–	–	–
	B (NH <sub>4</sub> Ac)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	–
	C (nt. víz)	–	n.d.	–	–	–
	D (nt. víz + UH)	–	n.d.	–	–	–

<sup>a</sup>Meghatározások száma

n.d.: nem detektálható, kimutatási határ (7 µg/dm<sup>3</sup>) alatt

–: nincs mérési adat

#### 4.10. táblázat Az oldható fémvegyületek és Cr(VI) %-os aránya a teljes fémtartalmakhoz viszonyítva MMA hegesztési füstök esetén

Az eredményekből megállapítható, hogy az MMA hegesztési füstben jelenlévő vas 0,01 M NH<sub>4</sub>Ac oldatban és vízben gyakorlatilag oldhatatlan, míg az ammónium-citrát oldat több, mint 40%-át oldotta. A különböző kioldási módszerekkel meghatározott eredmények összehasonlítását – a vas kivételével, ahol megfelelő adatok nem álltak rendelkezésre – statisztikai számítással, *Student féle t-próbával* végeztük el. A statisztikai értékelés alapján az eredmények közötti eltérés két összehasonlításban nem volt szignifikáns a Cr (ammónium-citrát – nt. víz; NH<sub>4</sub>Ac oldat – nt. víz + UH), míg csupán egy összehasonlításban a Mn (nt. víz – nt. víz + UH) esetében. Az összes többi összehasonlításban szignifikáns eltérések

mutatkoztak. Ugyanakkor a Cr esetében ezek az eltérések analitikai szempontból elhanyagolhatóak, s lényegesen nem befolyásolják a meghatározásokat. A fémek oldhatósága a mintavételtől eltelt egy héten belül nem változott szignifikánsan. Megjegyzendő, hogy a cellulózszerű és PVC szűrőkön mért Cr(VI) mennyiség nem mutatott lényeges eltérést szemben a szabványokban is rögzített korábbi tapasztalatokkal.

Gyakorlatilag az oldható Cr teljes mennyisége oldható Cr(VI) formájában van jelen, s ez a teljes krómtartalomnak is jelentős hányadát, csaknem 90%-át képezi. Ez az eredmény jó összhangban van korábbi kutatások eredményeivel [99]. A vas kivételével a többi fém is viszonylag jól oldódik a használt oldószerekben. Ezek a felismerések ismételt felhívják a figyelmet az MMA hegesztés során felszabaduló füst fokozott egészségügyi kockázatára.

Végezetül az oldhatósági tanulmány tapasztalatait összegezve megállapítható, hogy több oldható fémkomponens meghatározása esetén nem található egyetlen olyan kioldási módszer, amely a nemzetközi szabványok összes ajánlásának megfelelne. Ha eleget szeretnénk tenni az összes ajánlásnak, három külön mintára és minta-előkészítésre lenne szükség már abban az esetben is, amennyiben csak a Cr, Mn és Ni egyidejű meghatározását szeretnénk elvégezni munkahelyi aeroszolakból. Ez a vizsgálatok költségét, idő- és vegyszerigényét jelentősen megnövelheti. Ugyanakkor az is fontos lenne, hogy idővel a szabványok is kövessék az aeroszol vizsgálatoknak azt az új irányvonalát, ahol az oldószér kiválasztásában már a biológiai hozzáférhetőség (*bioaccessibility*) jelenti a fő szempontot. Ezeknél a kísérleteknél olyan biológiai folyadékokat (pl. tüdőfolyadékok) utánzó oldószereket (pl. Gamble oldat, Hatch oldat) használnak, amelyekkel az aeroszolak szervezetben mutatott viselkedése sokkal jobban modellezhető, mint a hagyományos – munkahelyi expozíció becslésekben is alkalmazott – oldószerekkel. Ilyen alkalmazásra példa a következőkben ismertetendő tanulmány.

#### **4.3. Tanulmány a hegesztési füstök biológiai hozzáférhetőségéről**

A tanulmány szervesen kapcsolódik az oldhatóság kérdésköréhez, fontossága és terjedelme miatt azonban külön alfejezet érdemel.

Már korábban említésre került, hogy a hegesztési füstök egészségre gyakorolt hatása jelentős [16]. Az elmúlt évtizedekben több tanulmány foglalkozott a hegesztési füstök



légzőrendszeri hatásaival, melyek számos légzőszervi megbetegedést derítettek fel [33-40]. Egy nemrégiben megjelent tanulmányban a hegesztők körében előforduló egyfajta szívbetegség (*ischemic heart disease*) következtében fellépő nagyobb halandóságról számoltak be [41]. A hegesztési füstök egyes alkotóiról (Mn, Al) feltételezik azok pszichiátriai és neurológiai hatásait. Bár ezek a hatások viszonylag jól ismertek a nagy mangán-expozícióval járó bányászati, ércfeldolgozó és acélöntvözet előállítási tevékenységben résztvevő dolgozók körében [42], a hegesztők estén még nem teljesen tisztázottak. Ezért az utóbbi években több kutatás is irányult a nagy mangántartalmú hegesztési füstök lehetséges neurológiai hatásainak feltárására [43-46]. Bár egy egyedi neurológiai elváltozás, – amit angolul *manganism*-nek neveztek el – ismételten felbukkan nagy munkahelyi mangánkoncentrációnak kitett hegesztők körében, néhány szerző a viszonylag kevés számú expozíció-válasz adat alapján nem látja bizonyíthatónak a hegesztés neurotoxikus hatását [45]. Ugyanakkor egy újabb tanulmány dózis-válasz összefüggést mutat bizonyos neurológiai funkciók és a hegesztők nagy mangántartalmú hegesztési füst expozíciója között [46].

A hegesztési füstök biológiai felvételének és biológiai hatásainak jobb megértéséhez fontos megtalálni az összefüggést a hegesztési füstök egyes alkotóinak (különösen a fémeknek) az expozíciója és a hegesztők körében előforduló megbetegedések között. Ezekben a törekvésekben a biológiai elérhetőség (*bioavailability*) becslése különösen hasznos lehet. A fémek biológiai elérhetősége definíció szerint azt mutatja meg, hogy az egyes fémvegyületeknek milyen mértékű a redszeres felvétele (abszorpciója) a szervezetben. A szervezet makromolekuláihoz kötött fémionok mennyisége jelenti a tényleges biológiai elérhetőséget, ezáltal a toxikus dózist [120]. A fémek biológiai elérhetőségének felmérése emberi szervezetben bio-monitoring módszerekkel lehetséges. A biológiai elérhetőség becsléséhez *in vivo* modellek lehetnek szükségesek [121]. A fémvegyületek lehetséges biológiai elérhetősége vizsgálható olyan módon is, hogy meghatározzuk a oldhatóságukat mesterségesen előállított emberi szövet folyadékokban vagy olyan természetes szövet folyadékokban, mint az emberi szérum. Egy ilyen kísérlet során egy komponensből testfolyadékban vagy annak *in vitro* helyettesítőjében feloldott mennyiség jelenti a biológiaiilag hozzáférhető (*bioaccessible*) frakciót [119]. A biológiai hozzáférhetőség vizsgálata nemcsak akkor jó eszköz, ha nincs lehetőség bio-monitoring vagy állatkísérletek kivitelezésére. Fontos információkat szolgáltathat egy későbbi biológiai elérhetőség

meghatározására szolgáló vizsgálathoz is. *Ellingsen* és munkatársai [122] a munkahelyi levegő mangánkoncentrációja és a hegesztők (teljes) vérében lévő mangán koncentrációja közötti összefüggést kutatták. Felmerült, hogy a korrelációs együttható számításánál a biológiaihoz hozzáférhető mangánt is figyelembe vegyék. A felvetés jogosságát igazolják azok a tanulmányok, melyek alátámasztják azt az elméletet, hogy a fémek oldhatóságának kiemelt szerepe van a biológiai hatások kialakulásában. *Ellingsen* és munkatársai egy későbbi tanulmányukban [106] összefüggést találtak a dolgozók vizeletében mérhető Mn-koncentrációk és a respirábilis Mn oldható frakciójának munkahelyi levegőben mérhető koncentrációi között. Ez azt feltételezi, hogy a Mn oldhatósága szerepet játszik a Mn felvételében. *Roels* és munkatársai [123] patkányokon végzett kísérleteikben azt tapasztalták, hogy azoknál a patkányoknál, ahol a Mn-t a jobban oldódó  $MnCl_2$  formájában jutatták be jóval nagyobb Mn-koncentráció alakult ki a célszervben, a striatumban (agy része), mint azoknál a patkányoknál, amelyeknél a kevésbé oldódó  $MnO_2$ -ot használták.

Hegesztési füstökkel végzett állatkísérletek is bizonyították az oldhatóság fontosságát a lokális hatások kialakulásában. 2003-ban *Taylor* és munkatársai [115] azt találták, hogy a különböző hegesztési füstök változatos válaszreakciókat eredményeztek a kísérleti patkányok tüdejében fémösszetételük és szabad gyök képző hajlamuk függvényében. Ugyanakkor a hatások kialakulásában az MMA hegesztési füst oldható és oldhatatlan fém frakcióinak is szerepet tulajdonítottak, s feltételezték, hogy a biológiai választ nem kizárólag az oldható fémek okozták. Egy későbbi kutatás során [48] *McNeilly* és munkatársai arra a feltételezésre jutottak, hogy a patkányok tüdejében kialakuló gyulladás a hegesztési füstben jelenlévő oldható fémvegyületek következtében lépett fel, mivel az oldható frakció kelátképzőkkel történő eltávolítása után a füst gyulladáskeltő hatása megszűnt.

A fenti tanulmányok alapján valószínűsíthető, hogy az oldószer – amiben az oldhatóságot vizsgálták – befolyásolta az eredményeket. Kutatásunk fő céljaul így azt tűztük ki, hogy az hasznos információkkal szolgáljon hegesztési füstökben megjelenő különböző fémek biológiai hozzáférhetőségéről különböző közegekben vizsgálva a fémek oldhatóságát. Háromféle oldószert alkalmaztunk: nagy tisztaságú laboratóriumi vizet és kétfajta tüdőfolyadék szimuláló oldatot az ún. Gamble oldatot [124] és Hatch oldatot [125]. A Gamble oldatot több mint harminc éve alkalmazzák nukleotidok és mesterséges szálak

oldhatóságának meghatározásához. Összetétele a tüdő felszínét borító biológiai folyadék összetételét utánozza. A benne található nátrium-citrát helyettesíti a fehérjéket, a nátrium-acetát a szerves savakat. A Hatch oldat proteinek és enzimeket is tartalmaz. A vizet mint általános, analitikai szempontból könnyen kezelhető oldószert kívántuk kipróbálni. Három hegesztési technikát alkalmaztunk a kísérleteink során: bevont elektródás kézi ívhegesztést (MMA); fogyóelektródás, semleges védőgázos ívhegesztést (MIG) és volfrám elektródás, semleges védőgázos ívhegesztést (TIG). Ezek a legelterjedtebben alkalmazott eljárások ipari hegesztéseknél. A vizsgálat során a hegesztendő és a hegesztő anyagot alkotó fémek oldhatóságát vizsgáltuk.

## **Anyag és módszer**

### *Mintavétel*

Az alkalmazott hegesztőelektródák fémösszetételükben megegyeztek (19% Cr, 12% Ni, 3% Mo, 0,8% Si, 0,8% Mn), de különböző gyártóktól vásároltuk azokat (Sandvik Materials Technology, Sandviken, Svédország; Avesta Welding AB, Avesta, Svédország). Mindegyik technikával korrózióálló acélokat hegesztettünk. A mintákat egy 114 minta párhuzamos vételére alkalmas sokbemenetű mintavevővel gyűjtöttük. A mintavevőt a norvég Állami Munkaegészségügyi Intézetben tervezték párhuzamos aeroszol minták gyűjtésére. Már korábban is sikeresen alkalmazták különböző laboratóriumok bizonylatolt referenciaanyagok és minőségbiztosításban illetve validálásban alkalmazott szűrőminták előállítására [72, 76]. A mintavevőbe 114 darab 5,0  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű, 25 mm átmérőjű Millipore PVC szűrővel (Millipore Corp., Billerica, USA) ellátott Millipore szűrőtartó kazettát helyeztünk el. A füstképződés mértékétől függően 30 és 180 perc között változott egy-egy mintavétel időtartama.

### *Minta-előkészítés és analitikai meghatározás*

Az alkalmazott biológiai folyadékok összetételét a 4.11. táblázat tartalmazza. Készítésükkor először a szervetlen sókat oldottuk fel nagy tisztaságú ioncserélt vízben, majd beállítottuk a pH-jukat. A szerves komponenseket csak ez után oldottuk fel a Hatch folyadék esetében.

Oldat	pH	Összetevők (1 dm <sup>3</sup> nt. vízben)
Gamble oldat	7,4	Magnézium-klorid-hexahidrát (0,2033 g), nátrium-klorid (6,0193 g), kálium-klorid (0,2982 g), dibázikus-nátrium-foszfát (0,1420 g), nátrium-szulfát (0,0710), kalcium-klorid-dihidrát (0,3676), nátrium-acetát-trihidrát (0,9526), nátrium-bikarbonát (2,6043 g), nátrium-citrát-dehidrát (0,0970 g)
Hatch oldat	7,4	Kalcium-klorid (0,2251 g), magnézium-klorid-hexahidrát (0,21 g), magnézium-szulfát (0,0342 g), kálium-klorid (0,37 g), kálium-dihidrogén-foszfát (0,03 g), nátrium-bikarbonát (2,27 g), nátrium-klorid (7,0 g), dibázikus-nátrium-foszfát (0,1196 g), D-glükóz (1,0 g), foszfátidilkolin (10 g), $\alpha$ -tokoferol (0,001 g), húgysav (0,025 g), szérumalbumin (10 g), lizozim (2,5 g), apo-transzferrin (0,2 g), aszkorbinsav (0,05 g), glutation (0,05 g)

#### 4.11. táblázat A kioldások során használt biológiai folyadék utánzó oldatok összetétele

A kioldásokat a mintavételt követő öt órán belül elvégeztük 50 cm<sup>3</sup> térfogatú VectaSpin 20™ jelű PP centrifugacsövekben (Whatman International Ltd., Maidstone, Anglia), amelyek 0,2  $\mu$ m pórusátmérőjű nylon membránszűrővel ellátott 25 cm<sup>3</sup> térfogatú szűrőbetéteket tartalmaztak. 10 cm<sup>3</sup> térfogatú oldatrészleteket adagoltunk a PVC szűrőkhöz, melyekre a hegesztési füst mintákat gyűjtöttük. A kioldódás mértéke időbeli változásának követése érdekében hét különböző kioldási időtartamot alkalmaztunk (0,5, 1, 2, 4, 8, 16, 24 óra), mindegyiknél három párhuzamos mintát készítve elő. A leghosszabb, 24 órás időtartam kiválasztását Semmler-Behnke és munkatársainak [126] tapasztalataira alapoztuk, akik a belélegzett nanorészecskék szervezetből való kiürülésének vizsgálata közben azt találták, hogy a nanorészecskék (17-20 nm) 90%-a távozott az alveolusokból a belélegzésüket követő 24 órán belül. Ennek alapján feltételezhető, hogy a fémek felvétele a tüdő epitéliumból az inhalációt követő 24 órán belül nagyrészt lezajlik. A hegesztési füst mintákat és a kioldáshoz alkalmazott oldatok 10 cm<sup>3</sup>-es részleteit tartalmazó csöveket 37  $\pm$  1 °C-ra beállított laboratóriumi kemencébe helyeztük. Nagytisztaságú ioncserélt vízzel szobahőmérsékleten is végeztünk kioldásokat. A megfelelő kioldási időtartamok végeztével az oldatokat 3000 fordulat/perc sebességre beállított ultracentrifugában (4K15 modell, Sigma, Osterode am Harz, Németország) lecentrifugáltuk. Spektrometriás belső standardként berillium-klorid oldatot, a kioldott fémek oldatban tartása érdekében 2 cm<sup>3</sup> királyvizet adagoltunk a lecentrifugált oldatokhoz. A szűrőkön lévő fémek teljes mennyiségének meghatározása

érdekében 10-12 db exponált szűrőt mindegyik hegesztési füst fajtából Teflon bombákban 2 cm<sup>3</sup> királyvíz és 0,2 cm<sup>3</sup> hidrogén-fluorid elegyével 16 bombával ellátott mikrohullámú feltáró berendezésben (MLS 1200, SV140, 10 bar, Milestone, Sorisole, Olaszország) feltártunk. Belső standardként Be-oldatot adagoltunk a mintákhoz, s 14 cm<sup>3</sup>-re egészítettük ki azokat nagytisztaságú ioncserélt vízzel. A kioldással és feltárással nyert oldatokat ICP-AES (Perkin Elmer Optima 3000, Perkin Elmer Inc. Waltham, USA) módszerrel elemeztük [127]. A háttérkorrekciókat exponálatlan szűrőminták felhasználásával végeztük.

Mivel a hegesztési füstök nagyszámú ultrafinom ( $d < 100$  nm) részecskét tartalmaznak, kézenfekvő volt annak a vizsgálata, hogy az alkalmazott centrifugacsövek milyen hatékonysággal szűrik meg az ultrafinom részecskéket. Ehhez különböző átmérőjű (5 nm, 10 nm, 30-40 nm) titán-dioxid (TiO<sub>2</sub>) nanorészecskéket (NanoAmor, Houston, USA) használtunk. A centrifugacsövek szűrőbetéjtébe TiO<sub>2</sub> porok 0,5-2 mg-os pontosan bemért tömegű részleteit 10 cm<sup>3</sup> nagytisztaságú ioncserélt vízben szuszpendáltuk, majd rövid állás után 3000 fordulat/perc sebességgel lecentrifugáltuk. A lecentrifugált oldatok Ti-tartalmát ICP-AES módszerrel határoztuk meg. Az eredmények alapján bebizonyosodott, hogy az alkalmazott centrifugacsövek még a legkisebb (5 nm átmérőjű) TiO<sub>2</sub> nanorészecskéket is 99,99%-os hatékonysággal szűrik ki.

A feltárások és az ICP-AES módszer ellenőrzéséhez kereskedelmi forgalomban kapható 37 mm-es cellulózészter membránszűrőket (Standard Reference Material A 2, Oslo, Norvégia) tártunk fel és elemeztünk. A visszanyerések minden vizsgált fém esetében 98 és 102% között változtak.

### **Eredmények és értékelésük**

A különböző hegesztési módszerek estén a szűrőkre gyűjtött hegesztési füstök tömege és összetétele megtalálható a 4.12. táblázatban. A TIG és MIG típusú hegesztések esetén a füstökben legnagyobb mennyiségben Fe, Mn, Cr, Ni és Si fordult elő, míg az MMA hegesztés során felszabadult füst nagy mennyiségű káliumot és kalciumot is tartalmazott, melyek a hegesztőpálca bevonatából származtak. A MIG hegesztés esetén nagy mennyiségű ólom is felszabadult. Ez valószínűleg annak köszönhető, hogy a műhelyben a hegesztések kivitelezése előtt forrasztást is végeztek ólomtartalmú forrasztóanyag felhasználásával. Az

ólom oldhatóságára különböző közegekben kapott adatok hasznosak lehetnek, tekintetbe véve, hogy hasonló szennyeződés a mindennapi munka során is előfordulhat (például, ha az ólomtartalmú festéket nem távolítják el tökéletesen a felületről a hegesztés megkezdése előtt).

	TIG µg/mg	MIG µg/mg	MMA µg/mg
Ag	<0,3	1,1	0,7
Al	2,5	6,8	5,5
Ca	<48	<9	34,4
Cr	12,6	64,2	30,6
Cu	2,3	4,9	0,5
Fe	43,7	203	185
K	<15	11,1	203
Li	<0,2	0,2	5,2
Mg	<2,4	1,0	1,3
Mn	59,5	77,0	70,1
Mo	1,3	12,1	1,7
Na	9,0	3,8	59,7
Ni	5,0	35,1	5,6
Pb	<1,7	238	30,4
Si	8,7	16,4	29,2
Sn	<1,8	1,7	0,3
Ti	0,5	0,6	11,0
V	<0,8	<0,2	0,1
Zn	<10	5,0	1,3
Zr	<0,2	<0,03	0,03

Hegesztési füst tömege mg-ban (n=25)	0,14 ± 0,03	0,75 ± 0,02	1,47 ± 0,04
---	-------------	-------------	-------------

4.12. táblázat A különböző hegesztési füstök elemi összetétele (µg/mg)

A kioldási kísérletek eredményei azt mutatják, hogy az egyes – hegesztési füstben jelenlévő – fémek oldhatósága nagyon eltérő lehet a hegesztési technikától, a kioldáshoz használt oldattól és a kioldás időtartamától függően. A legfontosabb elemek oldhatóságára kapott eredményeket a 4.13-4.19 táblázatok tartalmazzák.

A vas minden hegesztési technika és oldószer estén csak nagyon kismértékben oldódott, kivéve amikor Hatch oldatot alkalmaztunk TIG hegesztési füstök feloldásához (4.13.

táblázat). Ez részben a  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  és  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  nagyon kis oldhatóságával magyarázható, melyek az alkalmazott pH-n nagy valószínűséggel képződhetnek. A hőmérséklet növekedés hatására az oldhatóságban további enyhe csökkenés volt megfigyelhető mindegyik füst-típus esetén. A Hatch oldat jóval nagyobb mennyiségű vasat oldott ki, mint a többi oldat a MIG és TIG hegesztési füstökből. Ugyanez a változás az MMA füst estében nem volt tapasztalható. A jelenségre a vas jellemző oxidációs állapotai adhatnak választ. Elképzelésünk szerint a MIG és TIG hegesztés során nagyobb mennyiségű  $\text{Fe}^{3+}$  keletkezik, melyet a Hatch oldatban található enzimek (pl. apo-transzferrin) erősebben kötnek meg, míg az MMA hegesztési füstben a vas túlnyomó részt +2-es oxidációs állapotú lehet, így az oldott  $\text{Fe}^{2+}$  mennyiségét a  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  oldhatósági szorzata szabja meg.

Kioldási idő óra	Víz 20 °C-on			Víz 37 °C-on			Gamble oldat			Hatch oldat		
	TIG	MIG	MMA	TIG	MIG	MMA	TIG	MIG	MMA	TIG	MIG	MMA
0,5	3,5	<0,11	3,0	0,85	<0,11	1,8	1,0	0,14	0,51	18	0,96	0,82
1	1,2	<0,11	2,9	2,0	<0,11	1,3	0,47	0,08	0,50	17	0,92	0,77
2	1,0	<0,11	2,7	0,52	<0,11	0,59	0,10	0,11	0,25	18	1,0	0,76
4	1,1	<0,11	3,4	1,4	<0,11	0,58	0,41	0,08	0,24	17	1,1	0,76
8	2,7	<0,11	1,5	0,58	<0,11	0,28	0,16	0,06	0,20	19	1,4	0,81
16	1,1	<0,11	1,1	0,35	<0,11	0,13	0,04	0,07	0,05	20	2,0	0,83
24	1,0	<0,11	0,81	0,93	<0,11	0,35	0,33	0,03	0,09	20	3,1	1,1

4.13. táblázat A feloldott Fe %-os mennyisége a teljes Fe-mennyiséghez viszonyítva különböző hegesztési füstök esetén

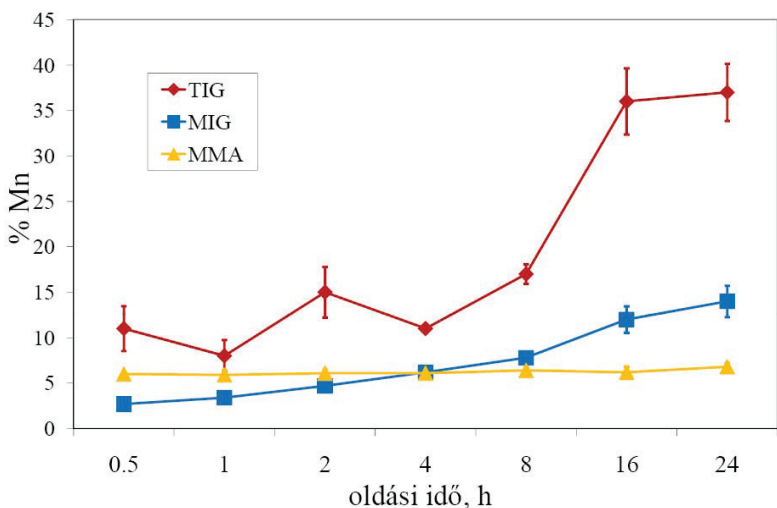
A Mn oldhatósága az esetek többségében jelentősen nőtt a kioldás időtartamának növekedésével (4.14. táblázat). Hatch oldatban a TIG hegesztési füstnél például 11%-ról 37%-ra a 24 órás periódus alatt (4.1. ábra). Ugyanakkor az MMA füstben jelenlévő Mn oldhatósága az idővel csökkent a Gamble oldatban, és nem változott jelentősen a Hatch oldatban. A mangán oldhatóságát a hőmérséklet is befolyásolta, nagyobb hőmérsékleten több mangán oldódott nagytisztaságú ioncserélt vízben.

Jóval nagyobb volt az oldott Cr aránya a teljes Cr mennyiségéhez viszonyítva az MMA hegesztés estén a TIG és MIG technikákhoz viszonyítva (4.15. táblázat). Korábbi vizsgálatok alapján nyilvánvaló, hogy az MMA hegesztési füstben a Cr jelentős része (akár 80-100%-a) oldható Cr(VI) formájában van jelen [99]. A kísérleteink során a Gamble és Hatch oldatok nagyobb Cr-mennyiségeket oldottak fel, mint a víz bármelyik hőmérsékleten. A Gamble és

Hatch oldatok összehasonlításában a Gamble oldat több Cr-ot oldott ki, mint a Hatch oldat az MMA hegesztési füstből, míg a másik két füst estén fordított eredmények születtek. Az oldott króm mennyisége az oldási idő növekedésével nem változott jelentősen (4.2. ábra).

Kioldási idő óra	Víz 20 °C-on			Víz 37 °C-on			Gamble oldat			Hatch oldat		
	TIG	MIG	MMA	TIG	MIG	MMA	TIG	MIG	MMA	TIG	MIG	MMA
0,5	3,9	0,93	9,0	4,6	0,93	9,2	1,7	0,64	5,1	11	2,7	6,0
1	6,3	1,0	9,4	7,0	1,0	9,8	1,8	0,65	5,0	8,0	3,4	5,9
2	10	1,2	9,7	8,5	1,4	10	1,3	1,0	4,2	15	4,7	6,1
4	9,3	1,4	11	14	1,6	11	2,1	1,8	3,9	11	6,2	6,1
8	11	2,0	11	13	2,0	13	1,4	2,7	3,2	17	7,8	6,4
16	11	1,9	11	21	2,3	15	1,0	1,9	1,2	36	12	6,2
24	17	2,0	12	23	3,0	16	1,4	1,1	1,0	37	14	6,8

4.14. táblázat A feloldott Mn %-os mennyisége a teljes Mn-mennyiséghez viszonyítva különböző hegesztési füstök esetén

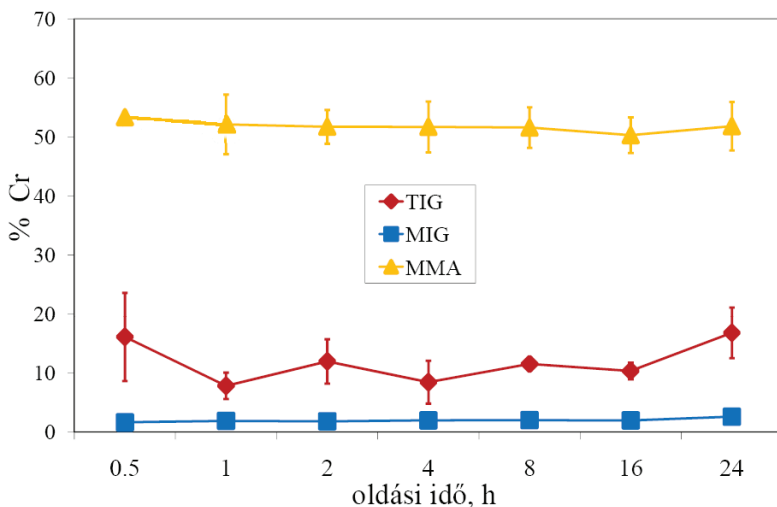


4.1. ábra A Mn %-os oldhatósága (a teljes Mn-mennyiséghez viszonyítva) Hatch oldatban különböző hegesztési füstök esetén



Kioldási idő óra	Víz 20 °C-on			Víz 37 °C-on			Gamble oldat			Hatch oldat		
	TIG	MIG	MMA	TIG	MIG	MMA	TIG	MIG	MMA	TIG	MIG	MMA
0,5	<2,1	<0,1	43	<2,1	<0,1	45	4,3	1,4	61	12	1,7	53
1	<2,1	<0,1	43	<2,1	<0,1	45	4,1	1,2	59	9,4	1,7	52
2	<2,1	<0,1	42	<2,1	<0,1	44	2,9	1,3	61	12	1,8	52
4	<2,1	<0,1	41	<2,1	<0,1	43	2,9	1,5	55	9,5	1,7	52
8	<2,1	<0,1	41	<2,1	<0,1	44	<2,3	1,5	62	11	2,1	52
16	<2,1	<0,1	40	<2,1	<0,1	46	<2,3	1,6	62	14	2,1	50
24	<2,1	<0,1	39	<2,1	<0,1	47	2,3	1,5	60	11	2,5	52

4.15. táblázat A feloldott Cr %-os mennyisége a teljes Cr-mennyiséghez viszonyítva különböző hegesztési füstök esetén



4.2. ábra A Cr %-os oldhatósága (a teljes Cr-mennyiséghez viszonyítva) Hatch oldatban különböző hegesztési füstök esetén

A Ni oldhatóságáról nem kaptunk információt a TIG hegesztés esetében, mert a mért Ni koncentrációk az ICP-AES módszer kimutatási határa alatt maradtak. A másik két technika összehasonlítása esetén megállapítható volt, hogy minden oldat nagyobb Ni-mennyiséget oldott ki a MIG füstből az MMA füsthöz viszonyítva (4.16. táblázat). A Ni oldhatósága a MIG hegesztés esetén az idővel valamelyest nőtt, míg az MMA hegesztés esetén nagyjából állandónak mutatkozott.

Kioldási idő óra	Víz 20 °C-on		Víz 37 °C-on		Gamble oldat		Hatch oldat	
	MIG	MMA	MIG	MMA	MIG	MMA	MIG	MMA
0,5	2,1	15	2,2	15	1,7	17	2,4	14
1	2,3	15	2,5	15	1,7	16	2,5	14
2	2,6	15	3,3	15	2,0	17	3,3	15
4	3,0	16	3,6	16	1,8	15	3,7	15
8	3,6	15	3,9	17	1,9	17	3,8	17
16	3,6	15	3,5	18	1,6	17	5,0	14
24	3,6	15	4,3	19	1,7	16	6,3	19

4.16. táblázat A feloldott Ni %-os mennyisége a teljes Ni-mennyiséghez viszonyítva MIG és MMA hegesztési füstök esetén

A molibdén (Mo) oldhatóságában jelentős különbségek jelentkeztek a víz és a biológiai folyadékokat utánzó oldatok alkalmazása esetén (4.17. táblázat). Öt-tízszer nagyobb mennyiségű Mo oldódott a Gamble és Hatch oldatokban, mint a vízben az MMA hegesztési füstnél, míg ez a különbség csaknem 100-szoros volt a MIG hegesztési füstnél. A Ti esetében az összefüggés pontosan a fordítottja volt (4.18. táblázat). A Mo és Ti oldott formában valószínűleg molibdát ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) és titanát ( $\text{TiO}_3^{2-}$ ) formájában vannak jelen, ezt a feltételezést azonban csak más analitikai technikával, pl. ionkromatográfiával lehetne igazolni.

Kioldási idő óra	Víz 20 °C-on		Víz 37 °C-on		Gamble oldat		Hatch oldat	
	MIG	MMA	MIG	MMA	MIG	MMA	MIG	MMA
0,5	0,2	7,5	0,3	11	24	66	30	58
1	0,1	11	0,3	8,4	20	63	33	55
2	0,1	15	0,1	2,3	24	69	39	53
4	0,3	9,6	0,3	4,6	25	59	39	53
8	0,5	4,1	0,1	1,7	24	69	40	54
16	0,2	4,0	0,3	0,5	28	67	45	56
24	0,2	2,9	0,3	1,1	25	67	57	58

4.17. táblázat A feloldott Mo %-os mennyisége a teljes Mo-mennyiséghez viszonyítva MIG és MMA hegesztési füstök esetén

Az ólom oldhatósága a MIG hegesztési füstből tízszer nagyobb volt vízben, mint a biológiai folyadékokat utánzó oldatokban (4.19. táblázat). Ez a jelenség a  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  oldódásának pH-függésével és/vagy azzal magyarázható, hogy az ólomionok a biológiai folyadékokban nagy koncentrációban jelenlévő anionokkal nehezen oldódó csapadékok képezve kiválnak. Az ólom oldhatósága vízben mindkét hőmérsékleten nőtt az idővel, a

Gamble oldatban csökkent, míg a Hatch oldatban a változás iránya nem volt teljesen egyértelmű.

Kioldási idő óra	Víz 20 °C-on	Víz 37 °C-on	Gamble oldat	Hatch oldat	Kioldási idő óra	Víz 20 °C-on	Víz 37 °C-on	Gamble oldat	Hatch oldat
0,5	26	21	2,5	4,7	0,5	16	18	2,6	1,6
1	27	18	1,8	4,1	1	19	20	2,5	1,0
2	26	13	0,8	4,1	2	20	23	3,2	1,3
4	24	8,7	0,7	3,9	4	18	26	2,1	1,7
8	19	4,8	0,4	3,9	8	21	24	0,1	1,9
16	17	2,6	0,2	3,0	16	25	24	0,3	1,9
24	11	2,2	0,2	3,1	24	22	27	0,4	2,6

4.18. táblázat A feloldott Ti %-os mennyisége a teljes Ti-mennyiséghez viszonyítva MMA hegesztési füstben

4.19. táblázat A feloldott Pb %-os mennyisége a teljes Pb-mennyiséghez viszonyítva MIG hegesztési füstben

## Összefoglalás

A kioldási tanulmány legfontosabb tanulsága, hogy a fémek oldhatósága nagyon eltérő lehet a hegesztési technikától, a kioldáshoz használt oldattól és a kioldás időtartamától függően. Ugyanakkor a hegesztési füst belélegzésének kitett dolgozók vizeletében és vérében található fémek koncentrációja és azok biológiailag elérhető mennyisége közötti összefüggés felderítése érdekében mindenképpen szükséges a megfelelő oldószer és kioldási időtartam kiválasztása. A tanulmány eredményei alapján a Hatch oldat javasolható leginkább a célra 24 órás kioldási idő alkalmazása mellett, mert egyrészt összetétele alapján ez az oldat a leginkább hasonló a tüdőben található biológiai folyadékhoz, másrészt a legfontosabb fémek (Fe, Mn, Cr, Ni) koncentrációi a Hatch oldatban voltak a legnagyobbak a 24-órás kioldási eljárás után. A 24-órás kioldási időtartam alkalmazását a korábban már említett kutatás [126] is alátámasztja, mely alapján feltételezhető, hogy a fémek felvétele a tüdő epitéliumból az inhalációt követő 24 órán belül nagyrészt lezajlik.

## IRODALOMJEGYÉK

1. *Dr. Szunyogh László*: Hegesztés és rokon technológiák, Gépipari Tudományos Egyesület, Budapest, 2007
2. *Dr. Kovács Mihály*: Hegesztés, Tankönyvmester Kiadó, Budapest, 2002
3. *Dr. Gáti József – Dr. Kovács Mihály*: Ívhegesztés, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1999
4. *Dr. Gáti József*: Hegesztési zsebkönyv, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1996
5. *Bauer F.*: Hegesztési eljárások. Gyakorlati segédlet, Tankönyvkiadó, Budapest, 1991
6. *Baránszky Jób Imre szerk.*: Hegesztési kézikönyv, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1985
7. *Sindo Kou*: Welding metallurgy, Wiley, New York, 1987
8. *W. Kenyon*: Welding and fabrication technology, Pitman, London, 1982
9. *Rudy Mohler*: Practical welding technology, Industrial Press, New York, 1983
10. *Enrico Bongio*: Principles of industrial welding, James F. Lincoln Arc Welding Foundation, Cleveland, cop. 1978
11. *D. G. Howden, M. J. A. Desmeules, R. Saracci, N. L. Sprince, P. I. Herber*: American Review of Respiratory Disease, 1988, 138, 1047-1050
12. *N. T. Jenkins, W. M.-G. Pierce and T. W. Eagar*: Welding Journal, 2005, 84, 156S-163S
13. *I. Pires, L. Quintino, R. M. Miranda*: Materials and Design, 2007, 28, 1623-1631
14. *A. T. Zimmer*: Journal of Environmental Monitoring, 2002, 4, 62-632
15. *B. J. Quimby, G. D. Ulrich*: Welding Journal, 1999, 78, 142S-149S
16. *J. M. Antonini*: Critical Reviews in Toxicology, 2003, 33, 61-103
17. *C. S. Kim, P. A. Jaques*: Aerosol Science and Technology, 2004, 38, 525-540
18. *W. G. Kreyling, M. Semmler, W. Moller*: Journal of Aerosol Medicine Deposition, Clearance and Effects in the Lung, 2004, 17, 140-152
19. *C. C. Daigle, D. C. Chalupa, F. R. Gibb, P. E. Morrow, G. Oberdorster, M. J. Utell, M. W. Frampton*: Inhalation Toxicology, 2003, 15, 539-552

20. *I. Salma, I. Balásházy, W. Hofmann, G. Záray*: Journal of Aerosol Science, 2002, 33, 983-997
21. *G. Ramachandran, M. A. Werner, J. H. Vincent*: Analyst, 1996, 121, 1225-1232
22. *G. Scheuch, W. Stahlhofen*: Experimental Lung Research, 1992, 18, 343-358
23. *N. T. Jenkins and T. W. Eagar*: Welding Journal, 2005, 84, 87s-93s
24. *D. M. Stavert, D. C. Archuleta, M. J. Behr, B. E. Lehnert*: Fundamental Applied Toxicology, 1991, 16, 636-655
25. *T. V. O'Donell*: Science of the Total Environment, 1995, 163, 137-145
26. *J. Kongerud, J. Boe, V. Soyseth, A. Naalsund, P. Magnus*: European Respiratory Journal, 1994, 7, 165-172
27. *V. Soyseth, J. Kongerud*: British Journal of Industrial Medicine, 1992, 49, 125-130
28. *V. G. Voitkevich, L. I. Bezruk, G. B. Esaulenko*: Automatic Welding USSR, 1984, 6, 34-36
29. *E. Schiller*: Eisenlunge in ed. E. W. Baader: Handbuch der gesamten Arbeitsmedizin. Vol. II/2, Berlin, München, Wien, Urban und Schwarzenberg, 1961, 266-270
30. *R. Flechsig*: Industrial Health, 1988, 26, 93-100
31. *W. S. Beckett, P. E. Pace, S. J. Sferlazza, G. D. Perlman, A. H. Chen and X. P. Xu*: Journal of Occupational and Environmental Medicine, 1996, 38, 1229
32. *A. Sobaszek, C. Boulenguez, P. Frimat, H. Robin, J. M. Haguenoer and J.-L. Edme*: Journal of Occupational and Environmental Medicine, 2000, 42, 923
33. *J. R. Beach, J. H. Avery, C. L. Bromly, R. J. Ward, E. H. Walters, S. C. Stenton and D. J. Hendrick*: American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 1996, 154, 1394
34. *C. Vogelmeier, G. König, K. Benze and G. Fruhmman*: Chest, 1987, 92, 946
35. *J. E. Cotes, E. L. Feinman, V. J. Male, E. S. Remie and C. A. G. Wickham*: British Journal of Industrial Medicine, 1989, 46, 292
36. *A. T. Doig and A. G. McLaughlin*: Lancet, 1936, 1, 771
37. *J. A. Roesler and H. J. Woitowitz*: European Respiratory Journal, 1996, 9, 220S
38. *D. Coggon, H. Inskip, P. Winter and B. Pannett*: Lancet, 1994, 344, 41

39. *N. Becker, J. Claude and R. Frentzel-Beyme*: Scandinavian Journal of Work Environment and Health, 1984, 11, 75
40. *B. Sjogren, A. Gustavsson and L. Hedstorm*: Scandinavian Journal of Work Environment and Health, 1987, 13, 247
41. *B. Sjögren, F. Gyntelberg and B. Hilt*: Scandinavian Journal of Work Environment and Health, 2006, Suppl. 2, 50
42. *J. Donaldson*: NeuroToxicology, 1987, 8, 451
43. *R. M. Park, R. M. Bowler, D. E. Eggerth, E. Diamond, K. J. Spencer, D. Smith and R. Gwiazda*: NeuroToxicology, 2006, 27, 373
44. *R. M. Bowler, H. A. Roels, S. Nakagawa, M. Drezgic, E. Diamond, R. Park, W. Koller, R. P. Bowler, D. Mergler, M. Bouchard, D. Smith, R. Gwiazda and R. L. Doty*: Journal of Occupational and Environmental Medicine, 2007, 64, 167
45. *A. B. Santamaria, C. A. Cushing, J. M. Antonini, B. L. Finley and F. S. Mowat*: Journal of Toxicology and Environmental Health: Part B, 2007, 10, 417
46. *D. G. Ellingsen, R. Konstatinov, R. Bast-Pettersen, L. Merkurjeva, M. Chashchin, Y. Thomassen and V. Chashchin*: NeuroToxicology, 2008, 29, 48
47. A munkahelyek kémiai biztonságáról szóló 25/2000. (IX.30.) EüM-SZCSM együttes rendelet
48. *J. D. McNeilly, L. A. Jiménez, M. F. Clay, W. MacNee, A. Howe, M. R. Heal, I. J. Beverland and K. Donaldson*: Toxicological Letters, 2005, 158, 152
49. ISO 10882-1:2001 Health and safety in welding and allied processes – Sampling of airborne particles and gases in the operator's breathing zone – Sampling of airborne particles
50. MSZ EN 481:1994 Munkahelyi levegő. A szállópor-mérés szemcseméret-frakcióinak meghatározása
51. MSZ EN 13205:2002 Munkahelyi levegő. Az aeroszol-koncentrációt mérő műszerek teljesítőképességének becslése
52. MDHS 14/3 General methods for sampling and gravimetric analysis of respirable and inhalable dust, 2000
53. *V. Aizenberg, S. A. Grinshpun, K. Willeke, J. Smith, P. A. Baron*: American Industrial Hygiene Association Journal, 2000, 61, 398-404

54. K. Y. K Chung, R. J. Aitken, D. R. Bradley: *The Annals of Occupational Hygiene*, 1997, 41, 355-372
55. S. Kalatoor, S. A. Grinshpun, K. Willeke: *Atmospheric Environment*, 1995, 29, 1105-1112
56. B. C. Hauck, S. A. Grinshpun, A. Reponen, T. Reponen, K. Willeke, R. L. Bornschein: *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1997, 58, 713-719
57. H. W. Davies, K. Teschke, P. A. Demers: *The Annals of Occupational Hygiene*, 1999, 43, 381-392
58. O. Witschger, K. Willeke, S. A. Grinshpun, V. Aizenberg, J. Smith, P. A. Baron: *Journal of Aerosol Science*, 1998, 29, 855-874
59. V. Aizenberg, S. A. Grinshpun, K. Willeke, J. Smith, P. A. Baron: *Journal of Aerosol Science*, 2000, 31, 169-179
60. G. Lidén, L. Jüringe, A. Gudmundsson: *Journal of Aerosol Science*, 2000, 31, 199-219
61. G. Lidén, G. Bergman: *The Annals of Occupational Hygiene*, 2001, 45, 241-252
62. S. N. Li, D. A. Lundgren: *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1999, 60, 235-236
63. S. N. Li, D. A. Lundgren, D. Rovell-Rix: *American Industrial Hygiene Association Journal*, 2000, 61, 506-516
64. L. C. Kenny, R. A. Gussman: *Journal of Aerosol Science*, 1997, 28, 677-688
65. J. F. Fabriés, P. Görner, E. Kauffer, R. Wrobel, J. C. Vigneron: *The Annals of Occupational Hygiene*, 1998, 42, 453-465
66. D. J. Van den Heever: *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1994, 55, 966-969
67. M. K. Harris, W. M. Ewing, W. Longo: *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2005, 2, 375-382
68. G. Lidén, J. Surakka: *Annals of Occupational Hygiene*, 2009, 53, 99-116
69. X. He, T. DebRoy, P. W. Fuerschbach: *Journal of Applied Physics*, 2003, 94, 6949-6958

70. BS EN ISO 15011-1:2002 Health and safety in welding and allied processes – Laboratory method for sampling fume and gases generated by arc welding – Determination of emission rate and sampling for analysis of particulate fume
71. *L. M. Jalkanen, E. K. Häsänen*: Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1996, 11, 365-369
72. *O. T. Butler and A. M. Howe*: Journal of Environmental Monitoring, 1999, 1, 23-32
73. ISO 15202-1:2000 Workplace air – Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
74. *R. Jenkins, R. W. Gould, D. Gedcke*: Quantitative X-ray spectrometry, ed. Marcel Dekker Inc., New York and Basel 1981
75. MDHS 91: Metals and Metalloids in Workplace Air by X-ray Fluorescence Spectrometry. HSE Books: Sudbury, 1998
76. *R. D. Foster*: X-ray Spectrometry, 2000, 29, 467-474
77. *N. G. West*: Trac-Trends in Analytical Chemistry, 1984, 3, 199-204
78. *O. Haupt, B. Klaue, C. Schaefer, W. Dannecker*: Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1996, 355, 375-378
79. *E. P. Bertin*: Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, ed. Plenum Press, New York-London, 2nd edn., 1975, p. 745
80. *M. Iwatsuki, T. Kyotani, S. Koshimizu*: Analytical Sciences, 1997, 13, 807
81. *V. Szilágyi, Zs. Hartyáni*: Microchemical Journal, 2005, 79, 37-41
82. *G. Vanhoof, H. Chen, P. Berghmans, V. Corthouts, N. De Brucker, K. Tirez*: X-Ray Spectrometry, 2003, 32, 129-138
83. *M. Harper, B. Pacolay, P. Hintz, M. E. Andrew*: Journal of Environmental Monitoring, 2006, 8, 384-392
84. *R. Gehrig, M. Hill, P. Lienemenn, Z. N. Zwicky, N. Bukowiecki, E. Weingartner, U. Baltensperger, B. Buchmann*: Atmospheric Environment, 2007, 41, 923-933
85. *T. Gasparics, I. Csató, G. Záray*: Microchemical Journal, 1997, 55, 56-63
86. *R. M. Rousseau*: X-ray Spectrometry, 2002, 31, 401-407



87. G. Oberdörster, A. Maynard, K. Donaldson, V. Castranova, J. Fitzpatrick, K. Ausman, J. Carter, B. Karn, W. Kreyling, D. Lai, S. Olin, N. Monteiro-Riviere, D. Warheit and H. Yang: *Particle and Fibre Toxicology*., 2005, 2:8
88. E. Minni, T. E. Gustafsson, M. Koponen, P.-L. Kalliomäki: *Journal of Aerosol Science*, 1984, 15, 57–68
89. P. Konarski, I. Iwanejko and A. Mierzejewska: *Applied Surface Science*, 2003, 203-204, 757-761
90. P. Konarski, I. Iwanejko and M. Cwil: *Vacuum*, 2003, 70, 385-389
91. A. Worobiec, E. A. Stefaniak, S. Kiro, M. Oprya, A. Bekshaev, Z. Spolnik, S. S. Potgieter-Vermaak, A. Ennan, R. Van Grieken: *X-Ray Spectrometry*, 2007, 36, 328-335
92. J. T. Karlsen, G. Farrants, T. Torgimsen and A. Reith: *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1992, 53, 290
93. A. T. Zimmer and P. Biswas: *Journal of Aerosol Science*, 2001, 32, 993-1008
94. K. R. Carpenter, B. J. Monaghan and J. Norrish: *ISIJ International*, 2008, 48, 1570-1576
95. J. W. Sowards, A. J. Ramirez, J. C. Lippold and D. W. Dickinson: *Welding Journal*, 2008, 87, 76s-83s
96. C. A. Hovde and P. C. Raynor: *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2007, 4, 903-912
97. M. V. Ruby, R. Schoof, W. Brattin, M. Goldade, G. Post, M. Harnois, D. E. Mosby, S. W. Casteel, W. Berti, M. Carpenter, D. Edwards, D. Cragin, W. Chappell: *Environmental Science & Technology*, 1999, 33, 3697–3705
98. M. Gibaldi: *Biopharmaceutics and clinical pharmacokinetics*, Philadelphia, USA, Lea and Febiger, 1984, 3rd edn
99. D. Naranjit, Y. Thomassen and J. C. Van Loon: *Analytica Chimica Acta*, 1979, 110, 307-312
100. G. Blomquist, C. A. Nilsson, O. Nygren: *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 1983, 9, 489–495
101. C. N. Gray, A. Goldstone, P. R. M. Dare, P. J. Hewitt: *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1983, 44, 384–388

102. *J. Moreton, J. Bettelley, H. Mathers, A. Nicholls, R. W. Perry, D. B. Ratcliffe, L. Svensson*: The Annals of Occupational Hygiene, 1983, 27, 137–156
103. *L. Füchtjohann, N. Jakubowski, D. Glatke, D. Klockow, J. A. C. Broekaert*: Journal of Environmental Monitoring, 2001, 3, 681–687
104. *A. Oller, H. Bates*: Journal of Environmental Monitoring, 2003, 5, 56N–61N
105. *Y. Thomassen, D. G. Ellingsen, S. Hetland, G. Sand*: Journal of Environmental Monitoring, 2001, 3, 555–559
106. *D. G. Ellingsen, S. M. Hetland and Y. Thomassen*: Journal of Environmental Monitoring, 2003, 5, 84–90
107. *V. J. Zatka, J. Stuart Warner, D. Maskery*: Environmental Science & Technology, 1992, 26, 138–144
108. *A. Tessier, P. G. C. Campbell, B. Bisson*: Analytical Chemistry, 1979, 51, 844–851
109. *B. M. B. Henderson, J. M. Charnock, D. A. Plant*: Journal of Physics: Condensed Matter, 2007, 19, Art. No. 076214
110. ISO 16740: 2003 Determination of hexavalent chromium in airborne particulate matter
111. MDHS 61: 1988 Total hexavalent chromium compounds in air – Colorimetric laboratory method using 1,5-diphenylcarbazine
112. NIOSH 7600: 1994 Chromium, hexavalent
113. OSHA ID-215: 1998 Hexavalent chromium in workplace atmospheres
114. *K. R. Smith, J. M. Veranth, A. A. Hu, J. S. Lighty, A. E. Aust*: Chemical Research in Toxicology, 2000, 13, 118–125
115. *M. D. Taylor, J. R. Roberts, S. S. Leonard, X. L. Shi and J. M. Antonini*: Toxicological Sciences, 2003, 75, 181–191
116. *J. M. Antonini, N. J. Lawryk, G. G. K. Murthy, J. D. Brain*: Journal of Toxicology and environmental Health – Part A, 1999, 58, 343–363
117. MDHS 42/2: 1996 Nickel and inorganic compounds of nickel in air (except nickel carbonyl) – Laboratory method using flame atomic absorption spectrometry or electrothermal atomic absorption spectrometry
118. *C. S. Yoon, N. W. Paik, J. H. Kim, H. B. Chae*: Aerosol Science and Technology, 2009, 43, 511–521

119. *K. M. Ellickson, R. J. Meeker, M. A. Gallo, B. T. Buckley and P. J. Lioy: Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2001, 40, 128*
120. *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons, ed. Klaassen, McGraw Hill, New York, 5th edn., 1996, pp. 190, 691-693*
121. *T. Brock and W. Stopford: Journal of Environmental Monitoring, 2005, 5, 71N*
122. *D. G. Ellingsen, L. Dubeikovskaya, K. Dahl, M. Chashchin, V. Chashchin, E. Zibarev and Y. Thomassen: Journal of Environmental Monitoring, 2006, 8, 1078*
123. *H. Roels, G. Meiers, M. Delos, I. Ortega, R. Lauwerys, J. P. Buchet and D. Lison: Archives of Toxicology, 1997, 71, 223*
124. *O. Moss: Health Physics, 1979, 36, 1209*
125. *G. E. Hatch, in Comparative biology of the normal lung, ed. R. A. Parent, CRC Press, Boca Raton, 1992, p. 617-632*
126. *M. Semmler-Behnke, S. Takenaka, S. Fertsch, A. Wenk, P. Mayer, G. Oberdörster and W. G. Kreyling: Environmental Health Perspectives, 2007, 115, 728*
127. *Y. Thomassen, E. Nieboer, D. Ellingsen, S. Hetland, T. Norseth, J. O. Odland, N. Romanova, S. Chernova and V. P. Tchachtine: Journal of Environmental Monitoring, 1999, 1, 15*

## ÖSSZEFOGLALÁS

Doktori disszertációmban röviden bemutattam a napjainkban legelterjedtebben alkalmazott acélhegesztési technológiákat, a hegesztési füstökkel kapcsolatos egészségügyi ártalmakat és a hegesztési füstök munkahelyi expozíciójának nemzetközi és hazai szabályozását. Behatóbban foglalkoztam a hegesztési füstök mintavételével, analitikai meghatározásuk lehetőségeivel, illetve a hegesztési füstök egészségre gyakorolt hatásainak megértéséhez elengedhetetlenül szükséges kérdésekkel, úgy mint a hegesztési füstökben megjelenő fémek speciációja, oldhatósága és biológiai hozzáférhetősége.

A hegesztési füstök mintavételével kapcsolatos kísérletekben sikerült igazolni, hogy a munkahelyi aeroszokok mintavételénél általánosan alkalmazott különböző mintavevő készülékek egyenértékűen használhatók hegesztési füstök mintázásában. Megerősítést nyert az a korábbi feltételezés, hogy a hegesztési füstökben nagyobb mennyiségben jelenlévő fémek mindegyike a hegesztési füstök respirábilis frakciójában halmozódik fel, így a tüdőt érintő egészségkárosodás kockázata különösen nagy.

A hegesztési füstök teljes fémtartalmának meghatározásában elterjedten alkalmazott módszerek közül az induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriát (ICP-AES), az induktív csatolású plazma tömegspektrometriát (ICP-MS) és a röntgenfluoreszcens hullámhossz-diszperzív spektrometriát (WDXRF) hasonlítottuk össze. Eredményeink alapján ezek a technikák megfelelő minta-előkészítés után egyenértékűen használhatók a hegesztési füstökben nagy mennyiségben jelenlévő fémek (Fe, Mn, Ni, Cr) meghatározásában. Az XRF módszer kalibrációjához olyan módszert alkalmaztunk sikeresen, mely a lehető legjobb mintamátrix-illesztést teszi lehetővé. Röntgendiffrakciós módszerrel feltártuk több hegesztési füst kristályos fázisainak összetételét. A hegesztési füst részecskék vizsgálatában részecskeszámláló (SMPS) és transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) együttes alkalmazásával rámutattunk a részecskeszámlálóval történő meghatározások hiányosságaira. Ugyanakkor a TEM mérésekkel fontos információkat nyertünk a részecskék alakjáról, agglomerációjáról és elemi összetételéről.

A hegesztési füstökben előforduló nikkell és mangán speciációjának vizsgálata során fény derült a szekvens kioldások alkalmazhatóságának korlátaira. Ezek a kísérletek ugyanakkor a további kutatási irányok kijelölésénél nagyon hasznosnak bizonyultak. A fémek oldhatóságának kérdése került fókuszba, mely a hegesztési füstökben megjelenő fémek biológiai hozzáférhetőségének vizsgálatához képezett jó alapot.

## ABSTRACT

The welding technologies used for steel welding in industrial processes, the health effects of welding fumes and the international and national regulations of welding fume exposure were discussed shortly. The sampling and analytical measurements of welding fumes and the issues which are necessary to understand the biological effects of welding fumes were discussed more detailed. The latter issues are: speciation, solubility and bio-accessibility of metals which are present in welding fumes.

With the comparison of different sampling heads applied for sampling of welding fumes could be proved that the sampling heads generally used in sampling of workplace aerosols can be equally used for the sampling of welding fumes. The distributions of the main metals in welding fumes between the respirable and inhalable fractions were investigated as well. The high rates of metals which were found in the respirable fraction call the attention to the increased health risk of welding fumes.

Three analytical techniques: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and wavelength dispersive X-ray diffraction spectrometry (WDXRFS) were compared in the determination of the total amount of metals in welding fumes. It was proved that after appropriate sample preparation these techniques can be equally used in the determination of the main metals (iron, manganese, nickel and chromium) existing in welding fumes. For the calibration of the XRF method a calibration method was successfully applied which offered the opportunity of perfect matrix matching. The crystalline phases in different welding fumes were investigated. By the use of a scanning mobility particle sizer (SMPS) and transmission electron microscopy some limitations of the SMPS measurement were pointed out and valuable information was gained about the morphology, agglomeration and elemental composition of the welding fume particles.

After the attempt to determine the nickel and manganese species in different welding fumes by sequential leaching procedures, the importance of solubility of metals in welding fumes was discovered and investigated. Finally the bio-accessibility of welding fumes was examined via the determination of the solubility of metals in different solutions which also included body fluid simulants. These are very important data before a bio-availability study is performed for the better understanding of the health effects of welding fumes.